

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5162290号
(P5162290)

(45) 発行日 平成25年3月13日(2013.3.13)

(24) 登録日 平成24年12月21日(2012.12.21)

(51) Int. Cl.		F I			
G03F	7/039	(2006.01)	G03F	7/039	601
G03F	7/004	(2006.01)	G03F	7/004	501
C08F	2/38	(2006.01)	C08F	2/38	
H01L	21/027	(2006.01)	H01L	21/30	502R

請求項の数 11 (全 83 頁)

(21) 出願番号	特願2008-71484 (P2008-71484)	(73) 特許権者	306037311
(22) 出願日	平成20年3月19日 (2008.3.19)		富士フイルム株式会社
(65) 公開番号	特開2008-268922 (P2008-268922A)		東京都港区西麻布2丁目26番30号
(43) 公開日	平成20年11月6日 (2008.11.6)	(74) 代理人	100115107
審査請求日	平成22年7月27日 (2010.7.27)		弁理士 高松 猛
(31) 優先権主張番号	特願2007-77374 (P2007-77374)	(74) 代理人	100151194
(32) 優先日	平成19年3月23日 (2007.3.23)		弁理士 尾澤 俊之
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(74) 代理人	100164758
			弁理士 長谷川 博道
		(72) 発明者	上村 聡
			静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フイルム株式会社内
		(72) 発明者	金子 祐士
			静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フイルム株式会社内

最終頁に続く

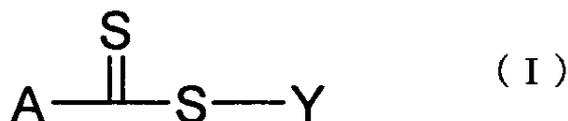
(54) 【発明の名称】 レジスト組成物及びそれを用いたパターン形成方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(A) 酸の作用により分解しアルカリ現像液に対する溶解度が増加する樹脂を少なくとも2種類含有するレジスト組成物であって、前記少なくとも2種類の(A)成分の樹脂の各々が、下記一般式(I)で表される連鎖移動剤を用いるリビングラジカル重合により合成された樹脂であることを特徴とするレジスト組成物。

【化101】



一般式(I)に於いて、

Aは、ヘテロ原子を含まない有機基を表す。

Yは、ラジカルを放出できる有機基を表す。

【請求項2】

(A) 酸の作用により分解しアルカリ現像液に対する溶解度が増加する樹脂の少なくとも2種類と、(A)成分の樹脂とは異なる、フッ素原子及び珪素原子の少なくともいずれかを有する樹脂とを含有するレジスト組成物であって、(A)成分の樹脂の少なくとも1種類が、下記一般式(I)で表される連鎖移動剤を用いるリビングラジカル重合により合成された樹脂であり、前記フッ素原子及び珪素原子の少なくともいずれかを有する樹脂の含有量が、前記レジスト組成物の全固形分を基準として、0.1~10質量%であることを特徴とするレジスト組成物。

【化102】



10

一般式(I)に於いて、

Aは、ヘテロ原子を含まない有機基を表す。

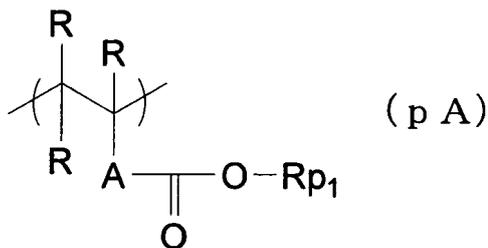
Yは、ラジカルを放出できる有機基を表す。

20

【請求項3】

前記少なくとも2種類の(A)成分の樹脂の少なくとも1種類が、下記一般式(pA)で示される繰り返し単位を有する樹脂である、請求項1又は2に記載のレジスト組成物。

【化103】



30

一般式(pA)に於いて、

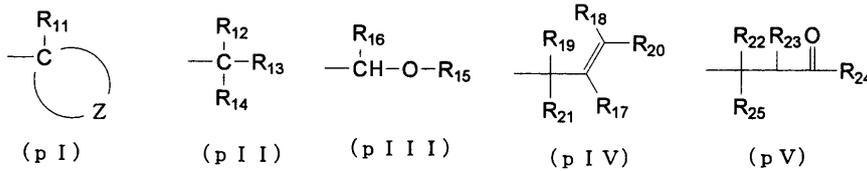
Rは、水素原子、ハロゲン原子又は1~4個の炭素原子を有する直鎖もしくは分岐のアルキル基を表す。複数のRは、各々同じでも異なってもよい。

Aは、単結合、アルキレン基、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基、エステル基、アミド基、スルホンアミド基、ウレタン基、又はウレア基よりなる群から選択される単独あるいは2つ以上の基の組み合わせを表す。好ましくは単結合である。

40

Rp₁は、下記一般式(pI)~(pV)のいずれかの基を表す。

【化104】



一般式 (p I) ~ (p V) に於いて、

R_{11} は、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基又は *sec*-ブチル基を表す。

Z は、炭素原子とともにシクロアルキル基を形成するのに必要な原子団を表す。

$R_{12} \sim R_{16}$ は、各々独立に、炭素数 1 ~ 4 個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基又はシクロアルキル基を表す。但し、 $R_{12} \sim R_{14}$ の内の少なくとも 1 つ、もしくは R_{15} 、 R_{16} のいずれかはシクロアルキル基を表す。

$R_{17} \sim R_{21}$ は、各々独立に、水素原子、炭素数 1 ~ 4 個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基又はシクロアルキル基を表す。但し、 $R_{17} \sim R_{21}$ の内の少なくとも 1 つはシクロアルキル基を表す。また、 R_{19} 、 R_{21} のいずれかは炭素数 1 ~ 4 個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基又はシクロアルキル基を表す。

$R_{22} \sim R_{25}$ は、各々独立に、水素原子、炭素数 1 ~ 4 個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基又はシクロアルキル基を表す。但し、 $R_{22} \sim R_{25}$ の内の少なくとも 1 つはシクロアルキル基を表す。また、 R_{23} と R_{24} は、互いに結合して環を形成していてもよい。

【請求項 4】

前記少なくとも 2 種類の (A) 成分の樹脂の各々が、上記一般式 (p A) で示される繰り返し単位を有する樹脂である、請求項 3 に記載のレジスト組成物。

【請求項 5】

前記少なくとも 2 種類の (A) 成分の樹脂の少なくとも 1 種類が、ラクトン基を有する繰り返し単位を有する、単環又は多環の脂環炭化水素構造を有する樹脂である、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載のレジスト組成物。

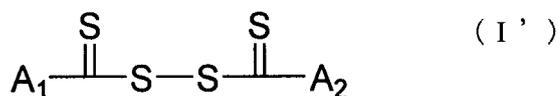
【請求項 6】

前記少なくとも 2 種類の (A) 成分の樹脂の各々が、ラクトン基を有する繰り返し単位を有する、単環又は多環の脂環炭化水素構造を有する樹脂である、請求項 5 に記載のレジスト組成物。

【請求項 7】

上記一般式 (I) で表される連鎖移動剤が、下記一般式 (I') で表されるビス(チオカルボニル)スルフィド構造を有する連鎖移動剤である、請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載のレジスト組成物。

【化105】



一般式 (I') に於いて、

10

20

30

40

50

A₁ 及び A₂ は、それぞれ独立して、ヘテロ原子を含まない有機基を表す。

【請求項 8】

更に、(B) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物を含有することを特徴とする請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載のレジスト組成物。

【請求項 9】

更に、(C) 塩基性化合物を含有することを特徴とする請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載のレジスト組成物。

【請求項 10】

請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載のレジスト組成物により形成されたレジスト膜。

【請求項 11】

請求項 10 に記載のレジスト膜を露光、現像する工程を含むことを特徴とするパターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、活性光線又は放射線の照射により反応して性質が変化するレジスト組成物及び該レジスト組成物を用いたパターン形成方法に関するものである。さらに詳しくは IC 等の半導体製造工程、液晶、サーマルヘッド等の回路基板の製造、さらにその他のフォトファブリケーション工程に使用されるレジスト組成物及び該レジスト組成物を用いたパターン形成方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

化学増幅レジスト組成物は、遠紫外光等の活性光線又は放射線の照射により露光部に酸を生成させ、この酸を触媒とする反応によって、活性光線又は放射線の照射部と非照射部の現像液に対する溶解性を変化させ、パターンを基板上に形成させるパターン形成材料である。

KrF エキシマレーザーを露光光源とする場合には、主として 248 nm 領域での吸収の小さい、ポリ(ヒドロキシシスチレン)を基本骨格とする樹脂を主成分に使用し、高感度、高解像度で、且つ良好なパターンを形成し、従来のナフトキノンジアジド/ノボラック樹脂系に比べて良好な系となっている。

一方、更なる短波長の光源、例えば ArF エキシマレーザー(193 nm)を露光光源として使用する場合は、芳香族基を有する化合物が本質的に 193 nm 領域に大きな吸収を示すため、透明性の高い脂環炭化水素構造を有する樹脂を含有する ArF エキシマレーザー用レジストが開発されている。

特許文献 1(特開 2002-372784 号公報)、特許文献 2(特開 2004-12545 号公報)、特許文献 3(特開 2003-5374 号公報)において、感度、疎密依存性、耐エッチング性、デフォーカスラチチュードなどの性能を改良すべく、複数の樹脂を含有するレジスト組成物が開示されている。

しかし、一般に、レジストとしての総合性能の観点から、使用される樹脂、光酸発生剤、添加剤、溶剤等の適切な組み合わせを見出すことが極めて困難であるのが実情であり、更に線幅 100 nm 以下のような微細なパターンを形成する際には、特に、デバイス製造時の欠陥となってしまうパターン倒れの問題や、ラインパターンのラインエッジラフネス性能の改良、露光量変化によるパターン寸法の変動具合を示す露光余裕度(EL)、デフォーカス余裕度(DOF)の4つの性能をバランス良く改良することが求められていた。

ここで、ラインエッジラフネスとは、レジストの特性に起因して、レジストのラインパターンと基板界面のエッジが、ライン方向と垂直な方向に不規則に変動した形状を呈することをいう。このパターンを真上から観察するとエッジが凸凹(±数 nm ~ 数十 nm 程度)に見える。この凸凹は、エッチング工程により基板に転写されるため、凸凹が大きいと電気特性不良を引き起こし、歩留まりを低下させることになる。

本発明では、ポリマーの均一性に着目し、分子量分布(分散度)を抑えることが可能な

10

20

30

40

50

、リビングラジカル重合に注目した。ここで、分子量分布とは、重量平均分子量と数平均分子量の比であり、これが1に近いほど、分子量分布が狭いことを意味する。これまでに、特許文献4（特表2000-515181号公報）において、リビングラジカル重合によるポリマーの合成方法が開示されている。また、特許文献5（特開2005-156726号公報）においては、リビングラジカル重合によって得られるポリマーを使用したレジスト組成物が開示されているが、十分なレジスト性能は得られているとは言えない。

【0003】

【特許文献1】特開2002-372784号公報

【特許文献2】特開2004-12545号公報

【特許文献3】特開2003-5374号公報

【特許文献4】特表2000-515181号公報

【特許文献5】特開2005-156726号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

以上のような背景のもと、本発明の目的は、100nm以下の微細パターンの形成においても、ラインエッジラフネス、パターン倒れ、露光余裕度、デフォーカス余裕度が、いずれもバランス良く改良されたレジスト組成物及びそれを用いたパターン形成方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

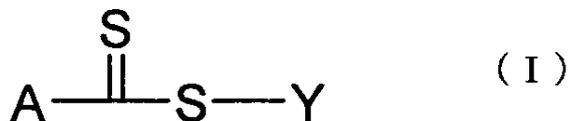
【0005】

本発明は、次の通りである。

〔1〕

(A)酸の作用により分解しアルカリ現像液に対する溶解度が増加する樹脂を少なくとも2種類含有するレジスト組成物であって、前記少なくとも2種類の(A)成分の樹脂の各々が、下記一般式(I)で表される連鎖移動剤を用いるリビングラジカル重合により合成された樹脂であることを特徴とするレジスト組成物。

【化106】



一般式(I)に於いて、

Aは、ヘテロ原子を含まない有機基を表す。

Yは、ラジカルを放出できる有機基を表す。

〔2〕

(A)酸の作用により分解しアルカリ現像液に対する溶解度が増加する樹脂の少なくとも2種類と、(A)成分の樹脂とは異なる、フッ素原子及び珪素原子の少なくともいずれかを有する樹脂とを含有するレジスト組成物であって、(A)成分の樹脂の少なくとも1種類が、下記一般式(I)で表される連鎖移動剤を用いるリビングラジカル重合により合成された樹脂であり、前記フッ素原子及び珪素原子の少なくともいずれかを有する樹脂の含有量が、前記レジスト組成物の全固形分を基準として、0.1~10質量%であることを特徴とするレジスト組成物。

【化107】



10

一般式 (I) に於いて、

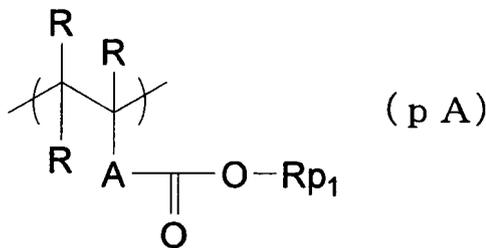
A は、ヘテロ原子を含まない有機基を表す。

Y は、ラジカルを放出できる有機基を表す。

〔3〕

前記少なくとも2種類の (A) 成分の樹脂の少なくとも1種類が、下記一般式 (pA) で示される繰り返し単位を有する樹脂である、上記〔1〕又は〔2〕に記載のレジスト組成物。

【化108】



20

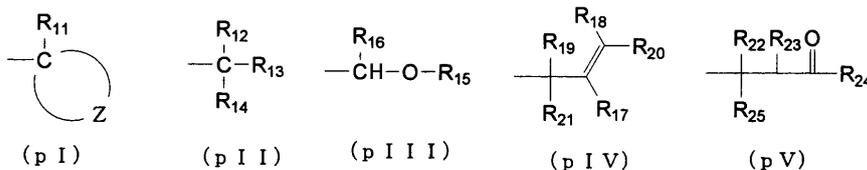
一般式 (pA) に於いて、

R は、水素原子、ハロゲン原子又は1~4個の炭素原子を有する直鎖もしくは分岐のアルキル基を表す。複数のRは、各々同じでも異なってもよい。

A は、単結合、アルキレン基、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基、エステル基、アミド基、スルホンアミド基、ウレタン基、又はウレア基よりなる群から選択される単独あるいは2つ以上の基の組み合わせを表す。好ましくは単結合である。

Rp₁ は、下記一般式 (pI) ~ (pV) のいずれかの基を表す。

【化109】



40

一般式 (pI) ~ (pV) に於いて、

R₁₁ は、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基又はsec-ブチル基を表す。

Z は、炭素原子とともにシクロアルキル基を形成するのに必要な原子団を表す。

50

R₁₂ ~ R₁₆ は、各々独立に、炭素数 1 ~ 4 個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基又はシクロアルキル基を表す。但し、R₁₂ ~ R₁₄ の内の少なくとも 1 つ、もしくは R₁₅、R₁₆ のいずれかはシクロアルキル基を表す。

R₁₇ ~ R₂₁ は、各々独立に、水素原子、炭素数 1 ~ 4 個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基又はシクロアルキル基を表す。但し、R₁₇ ~ R₂₁ の内の少なくとも 1 つはシクロアルキル基を表す。また、R₁₉、R₂₁ のいずれかは炭素数 1 ~ 4 個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基又はシクロアルキル基を表す。

R₂₂ ~ R₂₅ は、各々独立に、水素原子、炭素数 1 ~ 4 個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基又はシクロアルキル基を表す。但し、R₂₂ ~ R₂₅ の内の少なくとも 1 つはシクロアルキル基を表す。また、R₂₃ と R₂₄ は、互いに結合して環を形成していてもよい。

10

[4]

前記少なくとも 2 種類の (A) 成分の樹脂の各々が、上記一般式 (p A) で示される繰り返し単位を有する樹脂である、上記 [3] に記載のレジスト組成物。

[5]

前記少なくとも 2 種類の (A) 成分の樹脂の少なくとも 1 種類が、ラクトン基を有する繰り返し単位を有する、単環又は多環の脂環炭化水素構造を有する樹脂である、上記 [1] ~ [4] のいずれか 1 項に記載のレジスト組成物。

[6]

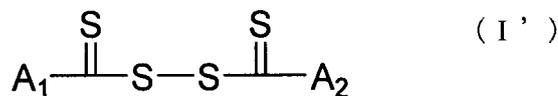
前記少なくとも 2 種類の (A) 成分の樹脂の各々が、ラクトン基を有する繰り返し単位を有する、単環又は多環の脂環炭化水素構造を有する樹脂である、上記 [5] に記載のレジスト組成物。

20

[7]

上記一般式 (I) で表される連鎖移動剤が、下記一般式 (I') で表されるビス (チオカルボニル) スルフィド構造を有する連鎖移動剤である、上記 [1] ~ [6] のいずれか 1 項に記載のレジスト組成物。

【化 110】



30

一般式 (I') に於いて、

A₁ 及び A₂ は、それぞれ独立して、ヘテロ原子を含まない有機基を表す。

[8]

更に、(B) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物を含有することを特徴とする上記 [1] ~ [7] のいずれか 1 項に記載のレジスト組成物。

40

[9]

更に、(C) 塩基性化合物を含有することを特徴とする上記 [1] ~ [8] のいずれか 1 項に記載のレジスト組成物。

[10]

上記 [1] ~ [9] のいずれか 1 項に記載のレジスト組成物により形成されたレジスト膜。

[11]

上記 [10] に記載のレジスト膜を露光、現像する工程を含むことを特徴とするパターン形成方法。

本発明は、上記 [1] ~ [11] に係る発明であるが、以下、参考のため、他の事項も

50

含めて記載している。

【0006】

(1) (A)酸の作用により分解しアルカリ現像液に対する溶解度が増加する樹脂を少なくとも2種類含有するレジスト組成物であって、(A)成分の樹脂の少なくとも1種類が、下記一般式(I)で表される連鎖移動剤を用いるリビングラジカル重合により合成された樹脂であることを特徴とするレジスト組成物。

【0007】

【化1】



10

【0008】

一般式(I)に於いて、

Aは、ヘテロ原子を含まない有機基を表す。

Yは、ラジカルを放出できる有機基を表す。

20

【0009】

(2) 更に、(B)活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物を含有することを特徴とする(1)に記載のレジスト組成物。

【0010】

(3) 更に、(C)塩基性化合物を含有することを特徴とする(1)又は(2)に記載のレジスト組成物。

【0011】

(4) (1)~(3)のいずれかに記載のレジスト組成物により、膜を形成し、該膜を露光、現像する工程を含むことを特徴とするパターン形成方法。

30

【発明の効果】

【0012】

本発明により、ラインエッジラフネス、パターン倒れ、露光余裕度、デフォーカス余裕度が良好で、また、液浸露光においても同様に良好な性能を有するレジスト組成物及びそれを用いたパターン形成方法が提供される。

【発明を実施するための最良の形態】

【0013】

以下、本発明について詳細に説明する。

尚、本明細書に於ける基(原子団)の表記に於いて、置換及び無置換を記していない表記は置換基を有さないものと共に置換基を有するものをも包含するものである。例えば「アルキル基」とは、置換基を有さないアルキル基(無置換アルキル基)のみならず、置換基を有するアルキル基(置換アルキル基)をも包含するものである。

40

【0014】

一般式(I)で表される連鎖移動剤

本発明のレジスト組成物に於いては、(A)成分の樹脂が、少なくとも2種類使用され、且つ(A)成分の樹脂の少なくとも1種類が、下記一般式(I)で表される連鎖移動剤を用いるリビングラジカル重合により合成される。

【0015】

【化2】



10

【0016】

一般式(I)に於いて、

Aは、ヘテロ原子を含まない有機基を表す。

Yは、ラジカルを放出できる有機基を表す。

【0017】

リビングラジカル重合では、重合中、成長末端部がラジカルの放出・再結合の状態にあり、見かけ上、停止反応が進行しないラジカル重合のことである。この条件下では、分散度(重量平均分子量と数平均分子量の比)が通常のラジカル重合と比較して非常に小さくなる。リビングラジカル重合の例としては、連鎖移動剤を用いる方法、金属錯体触媒(中心金属がFe、Ru、Cu、Ni等の遷移金属触媒)とハロゲン原子を含有する化合物の存在下で重合する方法が挙げられる。

20

本発明に於いては、特に一般式(I)で表される連鎖移動剤を用いることにより、樹脂の分散度を効果的に低下させることが可能となり、且つ、樹脂の193nmにおける透過率が向上する。

【0018】

一般式(I)に於ける、Aのヘテロ原子を含まない有機基としては、アルキル基、シクロアルキル基及びアリール基が好ましい。アルキル基としては、炭素数1~20のアルキル基(例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、tert-ブチル基、sec-ブチル基、n-オクチル基等)が好ましく、炭素数1~10のアルキル基がより好ましい。Aにおけるシクロアルキル基としては、単環又は多環の炭素数3~20のシクロアルキル基(例えばシクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル、ノルボルニル、アダマンチル等)が好ましく、単環又は多環の炭素数3~15のシクロアルキル基がより好ましい。Aにおけるアリール基としては、炭素数6~30のアリール基(例えば、フェニル、ナフチル、アントラニル等)が好ましく、炭素数6~18のアリール基がより好ましい。

30

Aのヘテロ原子を含まない有機基は、置換基を有していてもよい。Aのヘテロ原子を含まない有機基が、有しても良い置換基としては、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基等が挙げられる。

【0019】

Yのラジカルを放出できる有機基としては、例えば、一般式(I)に於ける硫黄原子と結合する原子が3級炭素原子である3級アルキル基(好ましくは炭素数1~10)、一般式(I)に於ける硫黄原子と結合する原子がシアノ基、アルキルカルボニル基若しくはアルコキシカルボニル基で置換された炭素原子であるアルキル基(好ましくは炭素数1~10)、一般式(I)に於ける硫黄原子と結合する原子がシアノ基、アルキルカルボニル基若しくはアルコキシカルボニル基で置換された炭素原子であるシクロアルキル基(好ましくは炭素数3~15)、-S-C(=S)-A₃基等を挙げることができる。式中、A₃は、アルキル基(好ましくは炭素数1~10)、シクロアルキル基(好ましくは炭素数3~15)、アリール基(好ましくは炭素数6~18)又はアルキルチオ基(好ましくは炭素数1~10)を表す。

40

Yのラジカルを放出できる有機基は、更に、置換基を有していてもよい。Yのラジカル

50

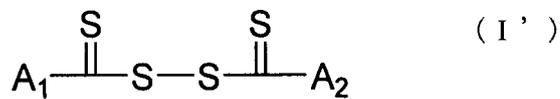
を放出できる有機基が、有していてもよい置換基としては、カルボキシル基等を挙げることができる。

【0020】

一般式(I)で表される連鎖移動剤は、下記一般式(I')で表されるビス(チオカルボニル)スルフィド構造を有する連鎖移動剤がより好ましい。

【0021】

【化3】



【0022】

一般式(I')に於いて、

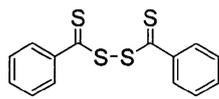
A_1 及び A_2 は、それぞれ独立して、ヘテロ原子を含まない有機基を表し、一般式(I)に於ける、Aと同様のものである。

【0023】

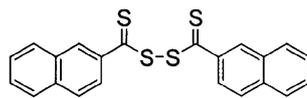
以下に一般式(I)で表される連鎖移動剤の具体例を示すが、本発明は、これに限定されるものではない。

【0024】

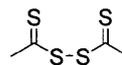
【化4】



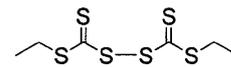
(I-1)



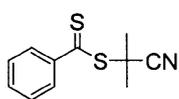
(I-2)



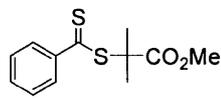
(I-3)



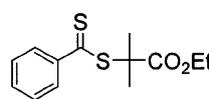
(I-4)



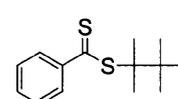
(I-5)



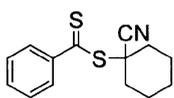
(I-6)



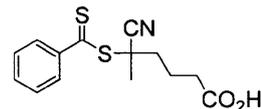
(I-7)



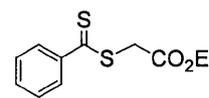
(I-8)



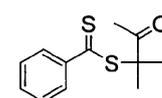
(I-9)



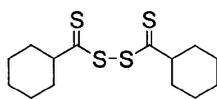
(I-10)



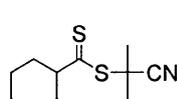
(I-11)



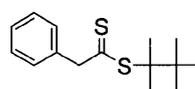
(I-12)



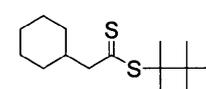
(I-13)



(I-14)



(I-15)



(I-16)

【0025】

10

20

30

40

50

一般式(I)で表される連鎖移動剤の合成法は、公知の方法を用いることができる。つまり、求核剤と二硫化炭素を反応させてジチオカルボン酸を合成した後、アルキル化剤と反応させてジチオエステルを合成する方法(方法1)、ジチオカルボン酸を酸化剤と反応させてビス(チオカルボニル)ジスルフィドを合成し、それを重合開始剤と反応させてジチオエステルを合成する方法(方法2)等が挙げられる。

【0026】

本発明に用いられる連鎖移動剤は、通常のラジカル重合開始剤と併用できる。

本発明で使用出来る通常のラジカル重合開始剤は、市販のラジカル開始剤(アゾ系開始剤、パーオキサイドなど)を用いることができる。ラジカル開始剤としてはアゾ系開始剤が好ましく、エステル基、シアノ基、カルボキシル基を有するアゾ系開始剤が好ましい。好ましい重合開始剤としては、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスジメチルバレロニトリル、ジメチル2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)などが挙げられる。重合開始剤は単独で用いても良く、混合して用いても良い。

【0027】

リビングラジカル重合

一般式(I)で表される連鎖移動剤を用いるリビングラジカル重合について説明する。

重合法としては、モノマー、重合開始剤、一般式(I)で表される連鎖移動剤を含む溶液を加熱して重合する方法(一括重合)及び、モノマーを含む溶液を加熱した溶液に添加しながら重合する方法(滴下重合)があるが、滴下重合法が製造安定性の観点から好ましい。モノマー、重合開始剤、連鎖移動剤は、反応系に別々に添加しても良く、混合して添加しても良い。反応系に別々に添加する場合、それぞれの添加時間は、同じであっても良く、異なっても良い。さらに、添加開始時間をずらして添加することも可能である。本発明に於いて、反応系は、反応溶媒自体であってもよいし、反応溶媒にモノマー、重合開始剤、連鎖移動剤から選ばれる一部をあらかじめ加えたのもであってもよい。即ち、本発明に於いては、反応溶媒自体を反応系とし、そこにモノマー、重合開始剤、連鎖移動剤を添加しながらモノマーを重合させてもよいし、反応溶媒にモノマー、重合開始剤、連鎖移動剤から選ばれる一部をあらかじめ加えて反応系とし、そこに残りのモノマー、重合開始剤、連鎖移動剤を添加しながらモノマーを重合させてもよい。特に、連鎖移動剤の全使用量、場合によってはモノマー、重合開始剤の一部を添加した反応系に、残りのモノマー、重合開始剤を添加していくことが好ましい。モノマー、重合開始剤、連鎖移動剤を添加する際には、反応溶媒に溶解させて溶液として添加することが好ましい。反応溶媒としては、例えばテトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、ジイソプロピルエーテルなどのエーテル類やメチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノンのようなケトン類、酢酸エチル、酢酸ブチルのようなエステル溶媒、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリジノンなどのアミド溶剤、さらには後述のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルのような本発明の組成物を溶解する溶媒が挙げられる。これらの溶媒は単独で用いても良く、混合して用いても良い。より好ましくは本発明のレジスト組成物に用いられる溶剤と同一の溶剤を用いて重合することが好ましい。重合反応は窒素やアルゴンなど不活性ガス雰囲気下で行われることが好ましい。

【0028】

モノマーは、製造しようとする(A)成分の樹脂の繰返し単位に相当するモノマーを使用する。

【0029】

反応終了後、溶剤に投入して粉体あるいは固形回収等の方法で所望の重合体を回収する。反応の濃度は5~50質量%であり、好ましくは10~30質量%である。反応温度は用いるラジカル開始剤の分解効率によるため一義的に決めることは難しいが、低すぎるとモノマー転化率が低くなり反応時間が長くなってしまいうため効率が悪くなり、高すぎると重合制御が不能になることから、用いる開始剤の10時間半減期温度以上かつ10分半減期温度以下であることが好ましく、9時間半減期温度以上20分半減期温度以下であること

10

20

30

40

50

がさらに好ましい。例えばアゾビスイソブチロニトリルを開始剤として用いた場合、反応温度は50以上100以下が好ましく、60以上90以下がより好ましい。用いる重合開始剤の使用量は、連鎖移動剤に対して低すぎると反応速度が極端に遅くなり、高すぎると重合反応のコントロールが難しくなることから、連鎖移動剤に対して0.01モル当量以上10.0モル当量以下用いることが好ましく、0.20モル当量以上5.0モル当量以下がより好ましい。連鎖移動剤としては一般式(I)で表される連鎖移動剤を用いる。連鎖移動剤は単独で用いても良く、混合して用いても良い。用いる連鎖移動剤の使用量は、重合体の数平均分子量の目標によって異なるため一義的に決めることはできないが、およそ全モノマーのモル数に対して0.01モル当量以上50.0モル当量以下が好ましく、0.1モル当量以上20.0モル当量以下がより好ましい。

10

本発明に係る(A)成分の樹脂の重量平均分子量は、GPC法によりポリスチレン換算値として、好ましくは1,000~200,000であり、更に好ましくは3,000~20,000、特に好ましくは5,000~15,000である。重量平均分子量を、1,000~200,000とすることにより、耐熱性やドライエッチング耐性の劣化を防ぐことができ、且つ現像性が劣化したり、粘度が高くなって製膜性が劣化することを防ぐことができる。

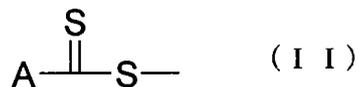
【0030】

本発明の重合法で得られる(A)成分の樹脂は、末端に下記一般式(II)で表される連鎖移動剤由来の置換基(ジチオエステル基)が残存する場合がある。

【0031】

20

【化5】



【0032】

一般式(II)に於いて、

30

Aは、ヘテロ原子を含まない有機基を表し、一般式(I)に於ける、Aと同義である。

【0033】

この重合体をそのままレジスト材料として用いると、透過率が悪く、パターン形状が悪化する恐れがあるため、連鎖移動剤由来のジチオエステル基を除去することが好ましい。除去方法としては、重合終了後にラジカル発生剤、必要に応じて連鎖移動剤(チオール、ジスルフィド等)を添加して置換する方法がある。このとき、重合終了時の反応溶液にラジカル発生剤を添加して置換する方法、及び重合終了後に重合体を単離し、再び重合体を溶媒に溶解させてからラジカル発生剤を加える方法が挙げられるが、重合終了時の反応溶液にラジカル発生剤を添加して置換する方法が効率の点から好ましい。ラジカル発生剤としては前記ラジカル開始剤として挙げたものを用いることができる。ラジカル発生剤は重合時に用いたラジカル開始剤と同じであっても良く、異なっても良い。ラジカル発生剤の使用量は重合で使用した一般式(I)の連鎖移動剤に対し、1.0モル当量以上20.0モル当量以下用いることが好ましく、2.0モル当量以上10.0モル当量以下用いることがより好ましい。反応温度は、前期重合温度で挙げた範囲の温度が好ましい。ラジカル発生剤の添加方法は、一括に添加する方法、分割添加する方法、溶液にして滴下して添加する方法が挙げられるが、分割添加及び滴下して添加する方法が安全上好ましい。

40

【0034】

本発明のレジスト組成物は、(A)成分の樹脂を少なくとも2種類含有し、且つ(A)成分の樹脂の少なくとも1種類として、一般式(I)で表される連鎖移動剤を用いるリビングラジカル重合により合成された樹脂を含有する。

50

本発明のレジスト組成物は、一般式(I)で表される連鎖移動剤を用いるリビングラジカル重合により合成された樹脂の他に、(A)成分の樹脂として、更に、一般式(I)で表される連鎖移動剤を用いない通常のラジカル重合によって得られた樹脂を含有してもよい。ここで、通常のラジカル重合とは、前述のリビングラジカル重合において、連鎖移動剤を使用しない以外は、同様の工程による重合を指す。

本発明のレジスト組成物は、一般式(I)で表される連鎖移動剤を用いるリビングラジカル重合により合成された樹脂の他に、(A)成分の樹脂として、更に、一般式(I)で表される連鎖移動剤以外の連鎖移動剤を用いるリビングラジカル重合により合成された樹脂を含有してもよい。

本発明のレジスト組成物は、好ましくは、(A)成分の樹脂として、一般式(I)で表される連鎖移動剤を用いるリビングラジカル重合により合成された樹脂のみを含有することであり、より好ましくは、(A)成分の樹脂として、一般式(I)で表される同一の連鎖移動剤を用いるリビングラジカル重合により合成された樹脂のみを含有することである。

【0035】

本発明のレジスト組成物は、(A)成分の樹脂を少なくとも2種類含有するが、好ましくは、(A)成分の樹脂を2~5種類、より好ましくは、(A)成分の樹脂を2種類含有することである。

少なくとも2種類の(A)成分の樹脂は、(A)成分の樹脂を構成する繰り返し単位が異なることによって相違していてもよいし、或いは、(A)成分の樹脂を構成する繰り返し単位が同一であって重量平均分子量が異なることによって相違していてもよい。

重量平均分子量が異なる場合に、重量平均分子量が、好ましくは、1000~100000、より好ましくは、5000~50000、さらにより好ましくは、5000~20000異なることである。

(A)成分の樹脂を2種類配合する場合に、2種類の(A)成分の樹脂(A1)と(A2)との配合比(質量比)は、通常1/99~99/1、好ましくは10/90~90/10、更に好ましくは20/80~60/40である。

【0036】

(A)酸の作用により分解しアルカリ現像液に対する溶解度が増加する樹脂

(A)成分の樹脂は、主鎖及び/又は側鎖、好ましくは側鎖に、酸の作用により分解しアルカリ現像液に対する溶解度が増加する基(以下、「酸分解性基」ともいう)を有する。

酸分解性基としては、例えば、カルボキシル基、フェノール性水酸基、スルホン酸基、チオール基等のアルカリ可溶性基の水素原子が、酸の作用により脱離する基で保護された基を挙げることができる。

酸の作用により脱離する基としては、例えば、 $-C(R_{36})(R_{37})(R_{38})$ 、 $-C(R_{36})(R_{37})(OR_{39})$ 、 $-C(=O)-O-C(R_{36})(R_{37})(R_{38})$ 、 $-C(R_{01})(R_{02})(OR_{39})$ 、 $-C(R_{01})(R_{02})-C(=O)-O-C(R_{36})(R_{37})(R_{38})$ 等を挙げることができる。

式中、 $R_{36} \sim R_{39}$ は、各々独立に、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラールキル基又はアルケニル基を表す。 R_{36} と R_{37} とは、互いに結合して環を形成してもよい。

$R_{01} \sim R_{02}$ は、各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラールキル基又はアルケニル基を表す。

(A)成分の樹脂は、単環又は多環の脂環炭化水素構造を有し、酸の作用により分解し、アルカリ現像液に対する溶解度が増加する樹脂であることが好ましい。

【0037】

単環又は多環の脂環炭化水素構造を有し、酸の作用により分解し、アルカリ現像液に対する溶解度が増加する樹脂(以下、「脂環炭化水素系酸分解性樹脂」ともいう)としては、下記一般式(pI)~一般式(pV)で示される脂環式炭化水素を含む部分構造を有する繰り返し単位及び下記一般式(II-AB)で示される繰り返し単位の群から選択される少なくとも1種を有する樹脂であることが好ましい。

【0038】

10

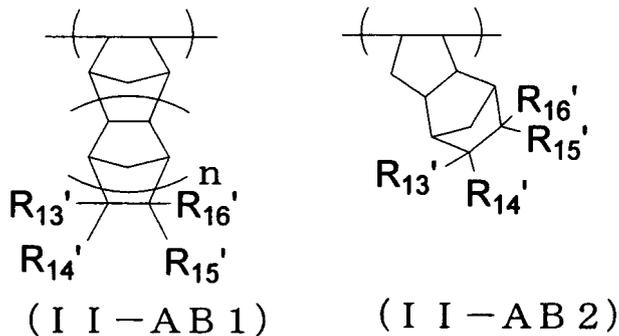
20

30

40

50

【化 8】



10

【0044】

一般式 (II-AB1) 及び (II-AB2) に於いて、

$R_{13}' \sim R_{16}'$ は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、水酸基、 $-COOH$ 、 $-COOR_5$ 、酸の作用により分解する基、 $-C(=O)-X-A'-R_{17}'$ 、アルキル基又はシクロアルキル基を表す。 $R_{13}' \sim R_{16}'$ のうち少なくとも2つが結合して環を形成してもよい。

20

ここで、 R_5 は、アルキル基、シクロアルキル基又はラクトン構造を有する基を表す。

X は、酸素原子、硫黄原子、 $-NH-$ 、 $-NHSO_2-$ 又は $-NHSO_2NH-$ を表す。

A' は、単結合又は2価の連結基を表す。

R_{17}' は、 $-COOH$ 、 $-COOR_5$ 、 $-CN$ 、水酸基、アルコキシ基、 $-CO-NH-$ 、 R_6 、 $-CO-NH-SO_2-R_6$ 又はラクトン構造を有する基を表す。

R_6 は、アルキル基又はシクロアルキル基を表す。

n は、0 又は 1 を表す。

【0045】

前記一般式 (pI) ~ (pV) において、 $R_{12} \sim R_{25}$ におけるアルキル基は、1 ~ 4 個の炭素原子を有する直鎖もしくは分岐のアルキル基を表し、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、 n -ブチル基、 sec -ブチル基、 t -ブチル基等を挙げることができる。

30

【0046】

$R_{12} \sim R_{25}$ におけるシクロアルキル基或いは Z と炭素原子が形成するシクロアルキル基は、単環式でも、多環式でもよい。具体的には、炭素数 5 以上のモノシクロ、ビシクロ、トリシクロ、テトラシクロ構造等を有する基を挙げることができる。その炭素数は 6 ~ 30 個が好ましく、特に炭素数 7 ~ 25 個が好ましい。これらのシクロアルキル基は置換基を有していてもよい。

【0047】

好ましいシクロアルキル基としては、アダマンチル基、ノルアダマンチル基、デカリン残基、トリシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基、ノルボルニル基、セドロール基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロデカニル基、シクロドデカニル基を挙げることができる。より好ましくは、アダマンチル基、ノルボルニル基、シクロヘキシル基、シクロペンチル基、テトラシクロドデカニル基、トリシクロデカニル基を挙げることができる。

40

【0048】

これらのアルキル基、シクロアルキル基は、更に置換基を有していてもよい。アルキル基、シクロアルキル基の更なる置換基としては、アルキル基 (炭素数 1 ~ 4)、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基 (炭素数 1 ~ 4)、カルボキシ基、アルコキシカルボニル

50

基（炭素数 2 ～ 6）が挙げられる。上記のアルキル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基等は、更に置換基を有していてもよい。アルキル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基等が、更に有していてもよい置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、アルコキシ基を挙げることができる。

【 0 0 4 9 】

上記樹脂における一般式（ p I ） ～ （ p V ） で示される構造は、アルカリ可溶性基の保護に使用することができる。アルカリ可溶性基としては、この技術分野において公知の種々の基が挙げられる。

【 0 0 5 0 】

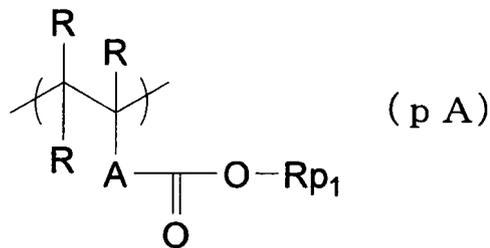
具体的には、カルボン酸基、スルホン酸基、フェノール基、チオール基の水素原子が一般式（ p I ） ～ （ p V ） で表される構造で置換された構造などが挙げられ、好ましくはカルボン酸基、スルホン酸基の水素原子が一般式（ p I ） ～ （ p V ） で表される構造で置換された構造である。

【 0 0 5 1 】

一般式（ p I ） ～ （ p V ） で示される構造で保護されたアルカリ可溶性基を有する繰り返し単位としては、下記一般式（ p A ） で示される繰り返し単位が好ましい。

【 0 0 5 2 】

【化 9】



【 0 0 5 3 】

一般式（ p A ） に於いて、

R は、水素原子、ハロゲン原子又は 1 ～ 4 個の炭素原子を有する直鎖もしくは分岐のアルキル基を表す。複数の R は、各々同じでも異なってもよい。

A は、単結合、アルキレン基、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基、エステル基、アミド基、スルホンアミド基、ウレタン基、又はウレア基よりなる群から選択される単独あるいは 2 つ以上の基の組み合わせを表す。好ましくは単結合である。

R p₁ は、上記一般式（ p I ） ～ （ p V ） のいずれかの基を表す。

【 0 0 5 4 】

一般式（ p A ） で表される繰り返し単位は、特に好ましくは、2 - アルキル - 2 - アダマンチル（メタ）アクリレート、ジアルキル（ 1 - アダマンチル）メチル（メタ）アクリレートによる繰り返し単位である。

【 0 0 5 5 】

以下、一般式（ p A ） で示される繰り返し単位的具体例を示すが、本発明は、これに限定されるものではない。

【 0 0 5 6 】

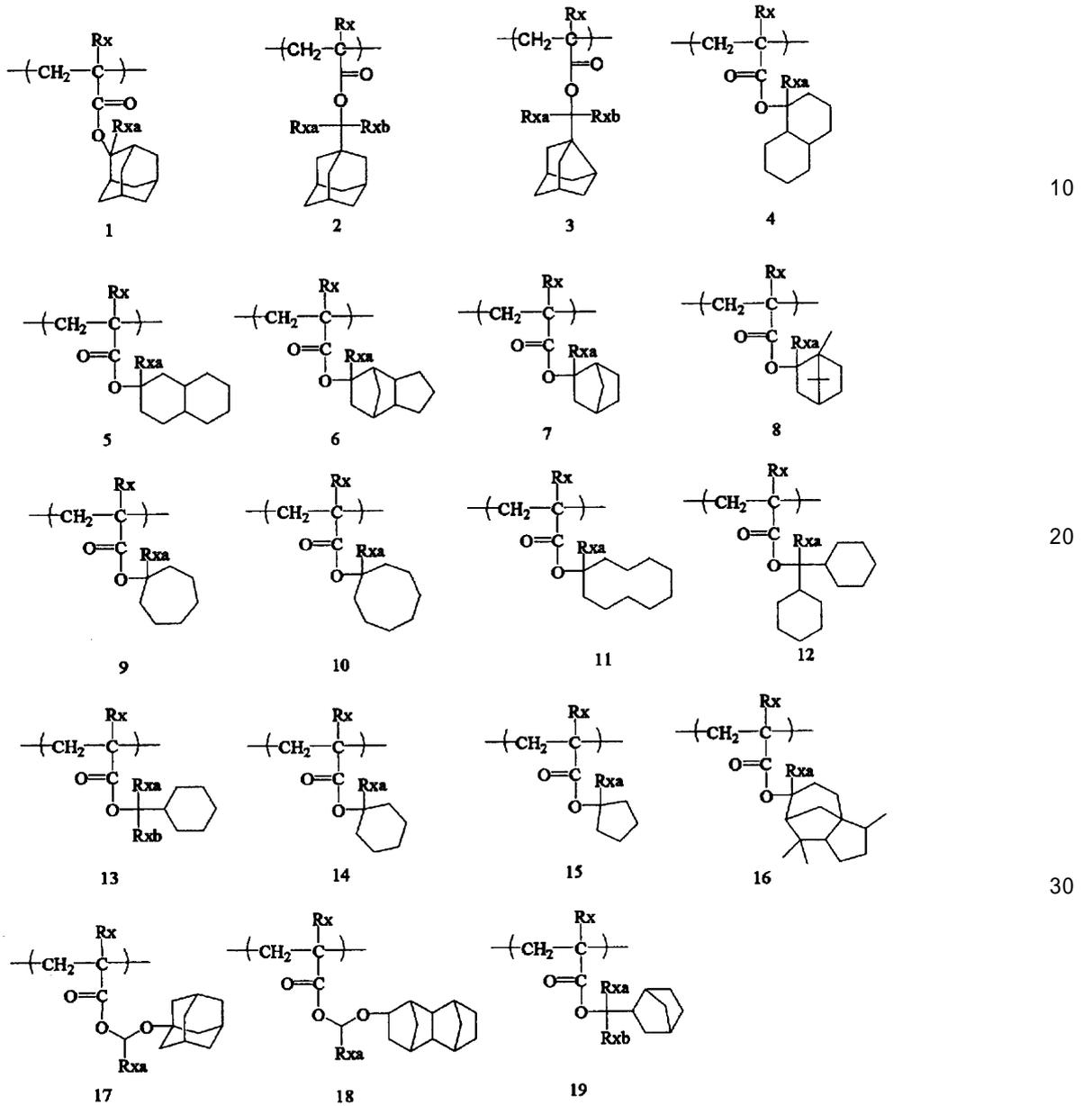
10

20

30

40

【化 1 0】



【 0 0 5 7 】

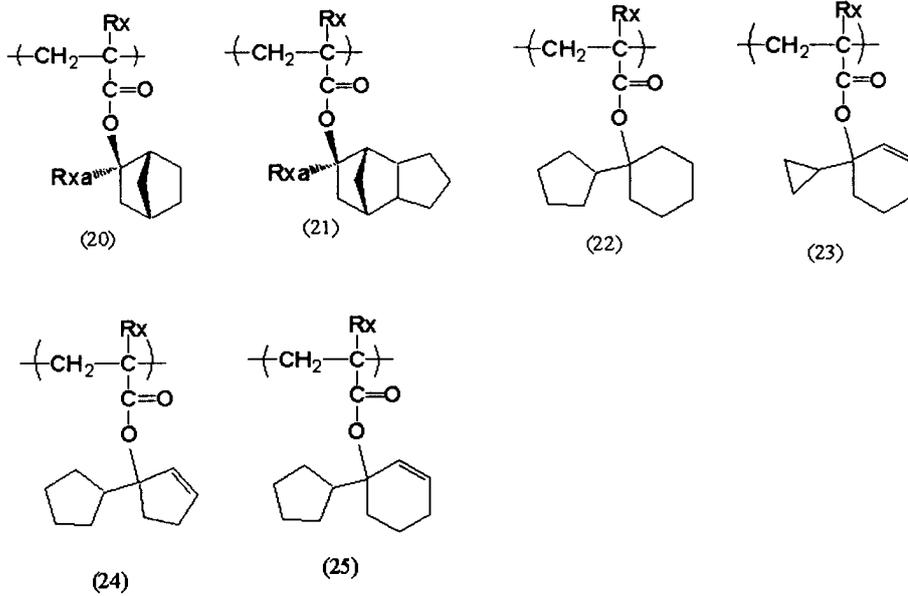
10

20

30

40

【化 1 1】



10

20

【 0 0 5 8 】

上記各構造式に於いて、Rxは、H、CH₃、CF₃又はCH₂OHを表し、Rxa及びRxbは、各々独立に、炭素数1～4のアルキル基を表す。

【 0 0 5 9 】

前記一般式(II-AB)に於ける、R₁₁'、R₁₂'のハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、沃素原子等を挙げることができる。

【 0 0 6 0 】

R₁₁'、R₁₂'におけるアルキル基としては、炭素数1～10個の直鎖状あるいは分岐状アルキル基が好ましく、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、直鎖状又は分岐状の、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基等が挙げられる。

30

【 0 0 6 1 】

Z'の脂環式構造を形成するための原子団は、置換基を有していてもよい脂環式炭化水素の繰り返し単位を樹脂に形成する原子団であり、中でも有橋式の脂環式炭化水素の繰り返し単位を形成する有橋式脂環式構造を形成するための原子団が好ましい。

【 0 0 6 2 】

形成される脂環式炭化水素の骨格としては、一般式(pI)～(pV)に於けるR₁₂～R₂₅のシクロアルキル基と同様のものが挙げられる。

40

【 0 0 6 3 】

脂環式炭化水素の骨格には置換基を有していてもよい。そのような置換基としては、前記一般式(II-AB1)又は(II-AB2)中のR₁₃'～R₁₆'を挙げることができる。

【 0 0 6 4 】

本発明に係る脂環炭化水素系酸分解性樹脂においては、酸の作用により分解する基は、前記一般式(pI)～一般式(pV)で示される脂環式炭化水素を含む部分構造を有する繰り返し単位、一般式(II-AB)で表される繰り返し単位、及び後記共重合成分の繰り返し単位のうち少なくとも1種の繰り返し単位に有することができる。

50

【 0 0 6 5 】

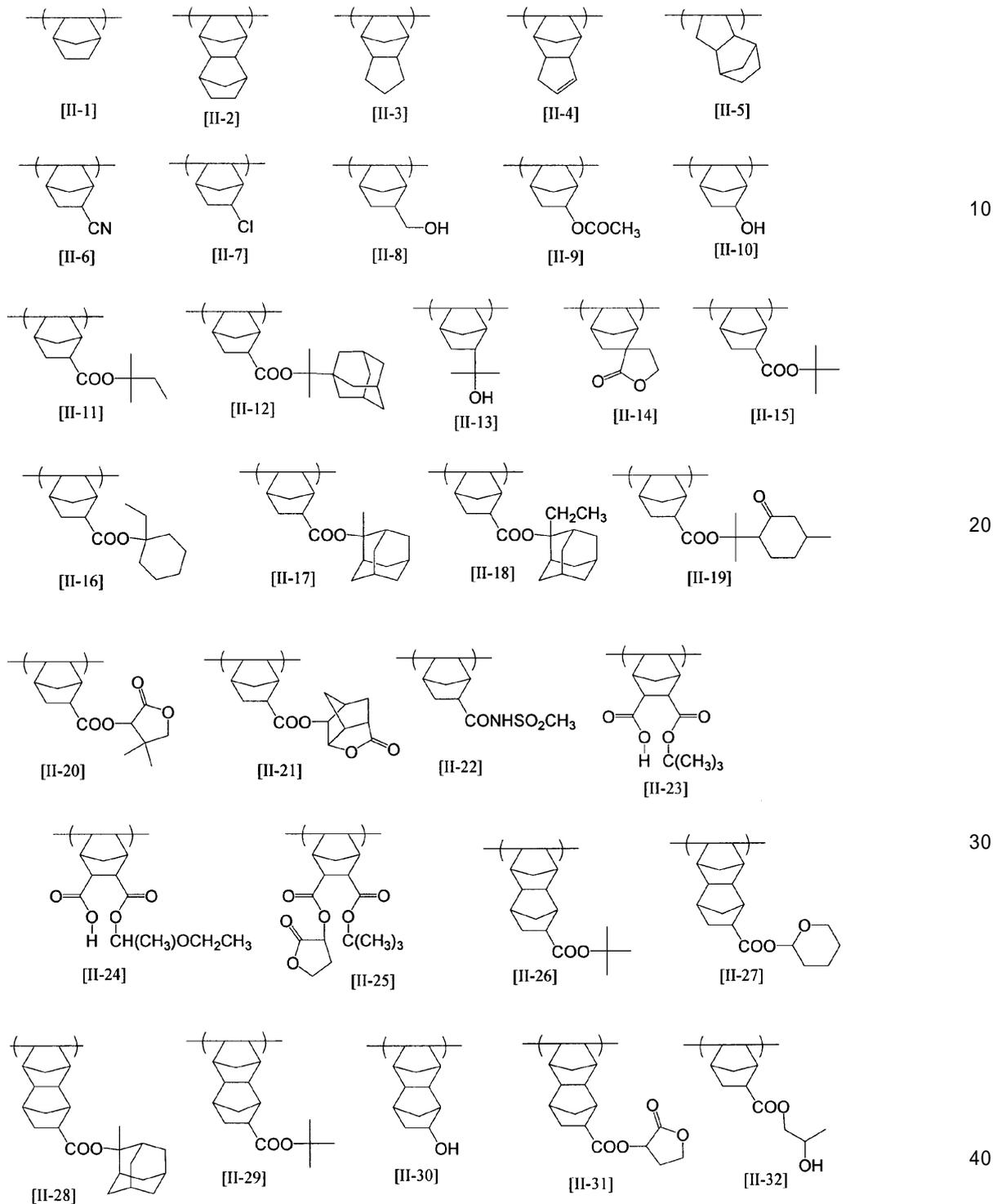
一般式 (I I - A B 1) 又は一般式 (I I - A B 2) における $R_{13}' \sim R_{16}'$ の各種置換基は、一般式 (I I - A B) における脂環式構造を形成するための原子団ないし有橋式脂環式構造を形成するための原子団 Z の置換基ともなり得る。

【 0 0 6 6 】

一般式 (I I - A B 1) 又は一般式 (I I - A B 2) で表される繰り返し単位として、下記具体例を挙げるが、本発明は、これらの具体例に限定されない。

【 0 0 6 7 】

【化 1 2】



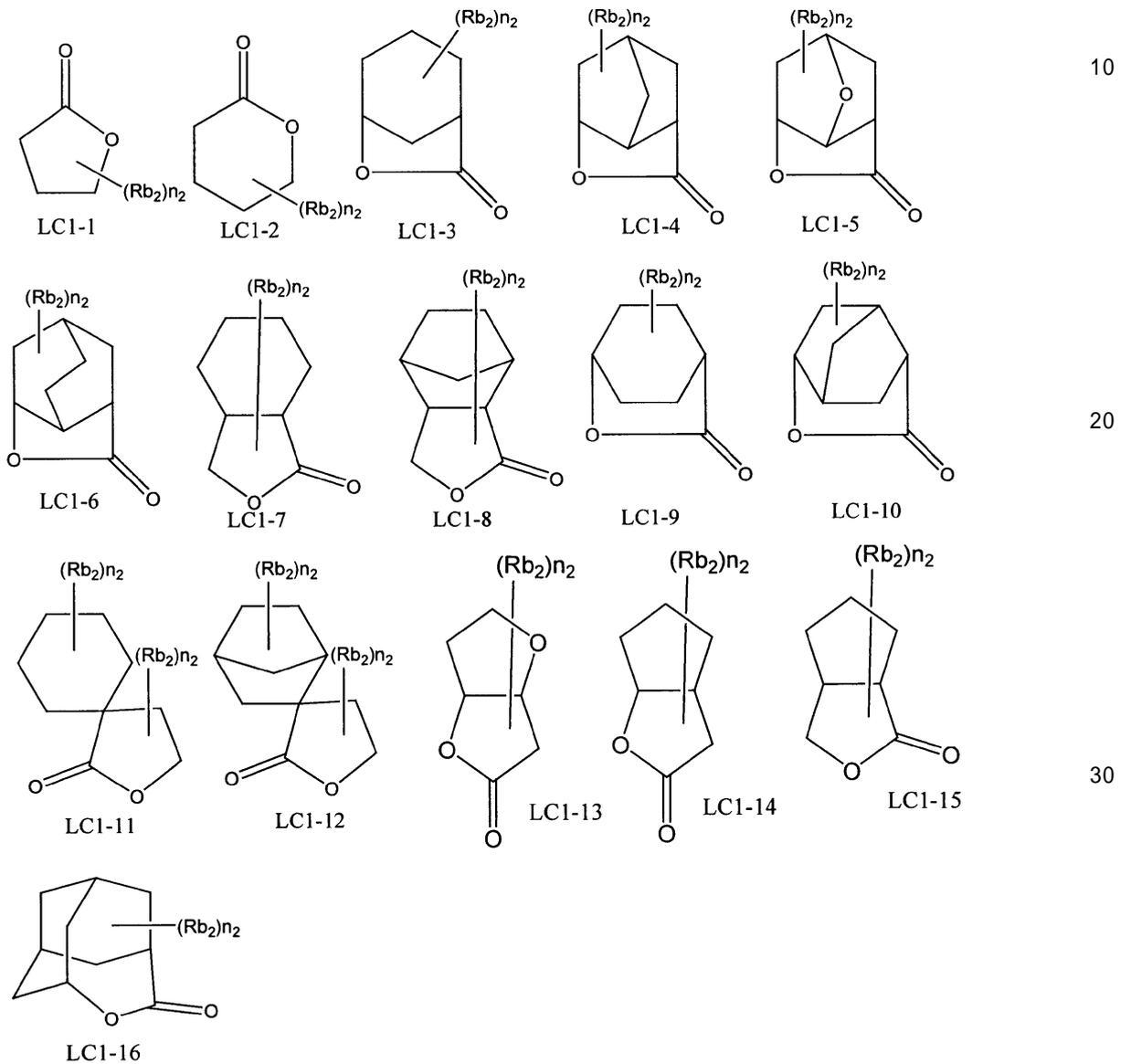
【0068】

本発明の脂環炭化水素系酸分解性樹脂は、ラクトン基を有する繰り返し単位を有することが好ましい。ラクトン基としては、ラクトン構造を有していればいずれの基でも用いることができるが、好ましくは5～7員環ラクトン構造を有する基であり、5～7員環ラクトン構造にビシクロ構造、スピロ構造を形成する形で他の環構造が縮環しているものが好ましい。本発明の脂環炭化水素系酸分解性樹脂は、下記一般式(LC1-1)～(LC1-16)のいずれかで表されるラクトン構造を有する基を有する繰り返し単位を有するこ

とがより好ましい。また、ラクトン構造を有する基が主鎖に直接結合していてもよい。好ましいラクトン構造としては (LC1-1)、(LC1-4)、(LC1-5)、(LC1-6)、(LC1-13)、(LC1-14) であり、特定のラクトン構造を用いることでラインエッジラフネス、現像欠陥が良好になる。

【0069】

【化13】



10

20

30

40

【0070】

ラクトン構造部分は、置換基 (Rb_2) を有していても有していなくてもよい。好ましい置換基 (Rb_2) としては、炭素数 1 ~ 8 のアルキル基、炭素数 4 ~ 7 のシクロアルキル基、炭素数 1 ~ 8 のアルコキシ基、炭素数 1 ~ 8 のアルコキシカルボニル基、カルボキシル基、ハロゲン原子、水酸基、シアノ基、酸分解性基などが挙げられる。n2 は、0 ~ 4 の整数を表す。n2 が、2 以上の整数の時、複数存在する置換基 (Rb_2) は、同一でも異なってもよく、また、複数存在する置換基 (Rb_2) 同士が結合して環を形成してもよい。

【0071】

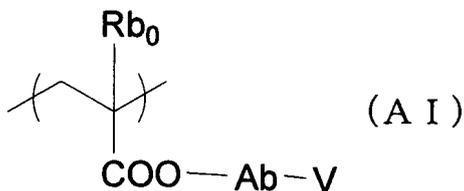
一般式 (LC1-1) ~ (LC1-16) のいずれかで表されるラクトン構造を有する

50

基を有する繰り返し単位としては、前記一般式 (I I - A B 1) 又は (I I - A B 2) 中の $R_{13}' \sim R_{16}'$ の内の少なくとも1つが、一般式 (L C 1 - 1) ~ (L C 1 - 1 6) で表される基を有するもの (例えば - C O O R₅ の R₅ が一般式 (L C 1 - 1) ~ (L C 1 - 1 6) で表される基を表す)、又は下記一般式 (A I) で表される繰り返し単位等を挙げる
ことができる。

【 0 0 7 2 】

【 化 1 4 】



10

【 0 0 7 3 】

一般式 (A I) に於いて、

R b₀ は、水素原子、ハロゲン原子、又は炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を表す。

20

R b₀ のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、n - ブチル基、sec - ブチル基、t - ブチル基等を挙げる
ことができる。R b₀ のアルキル基は、置換基を有していてもよい。R b₀ のアルキル基が有していてもよい好ましい置換基としては、例えば、水酸基、ハロゲン原子が挙げられる。

R b₀ のハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子を挙げる
ことができる。

R b₀ は、水素原子、メチル基が好ましい。

A b は、単結合、アルキレン基、単環または多環の脂環炭化水素構造を有する 2 価の連結基、エーテル基、エステル基、カルボニル基又はこれらを組み合わせた 2 価の基を表す。
好ましくは、単結合又は - A b₁ - C O₂ - で表される連結基である。A b₁ は、直鎖若しくは分岐アルキレン基、単環又は多環のシクロアルキレン基であり、好ましくは、メチレン基、エチレン基、シクロヘキシル残基、アダマンチル残基、ノルボルニル残基である。

30

V は、一般式 (L C 1 - 1) ~ (L C 1 - 1 6) のうちのいずれかで示される基を表す。

【 0 0 7 4 】

ラクトン構造を有する繰り返し単位は、通常光学異性体が存在するが、いずれの光学異性体を用いてもよい。また、1 種の光学異性体を単独で用いても、複数の光学異性体混合して用いてもよい。1 種の光学異性体を主に用いる場合、その光学純度 (e e) が 9 0 以上のものが好ましく、より好ましくは 9 5 以上である。

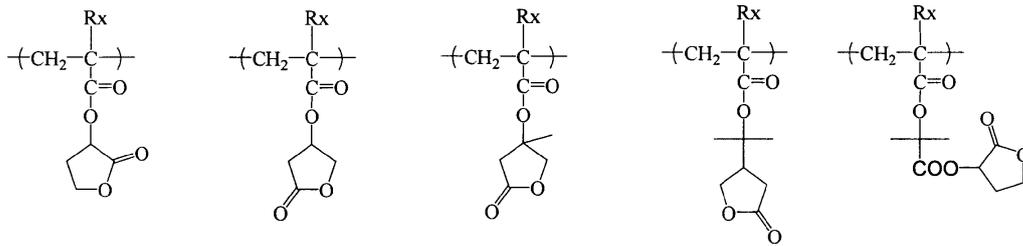
40

ラクトン構造を有する基を有する繰り返し単位的具体例を以下に挙げるが、本発明はこれらに限定されない。

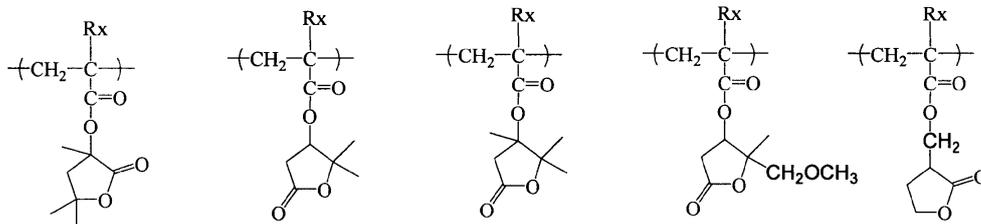
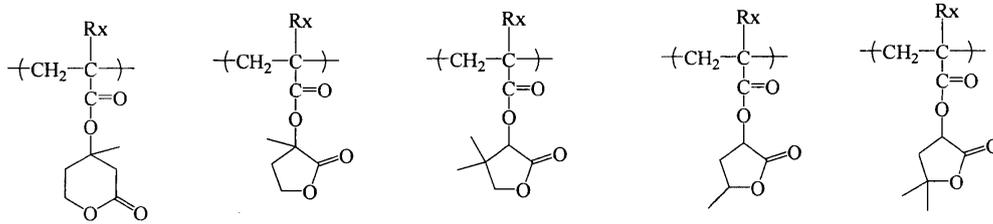
【 0 0 7 5 】

【化 1 5】

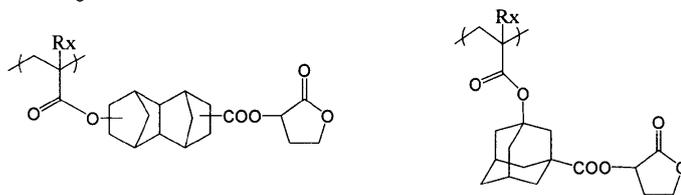
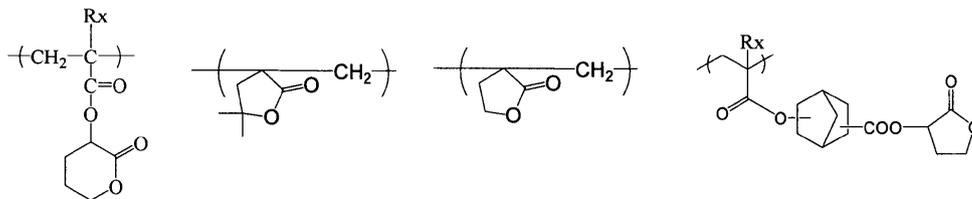
(式中R_xはH、CH₃、CH₂OH、またはCF₃)



10



20

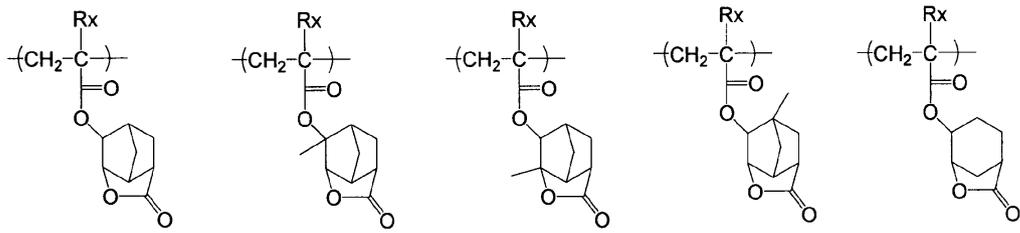


30

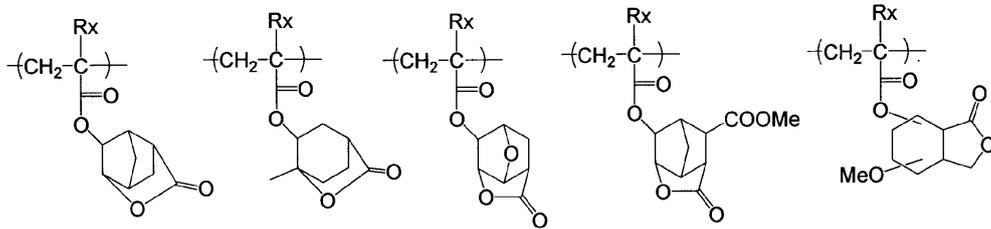
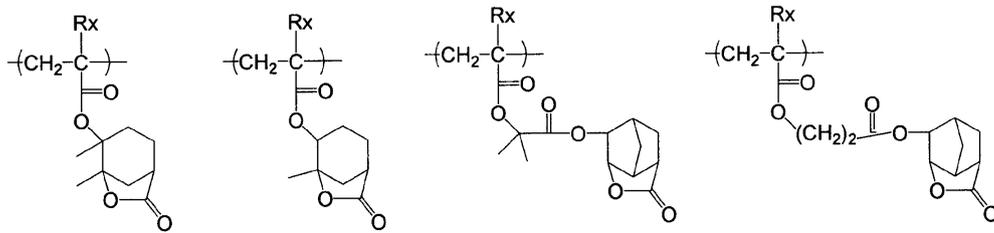
【 0 0 7 6 】

【化 1 6】

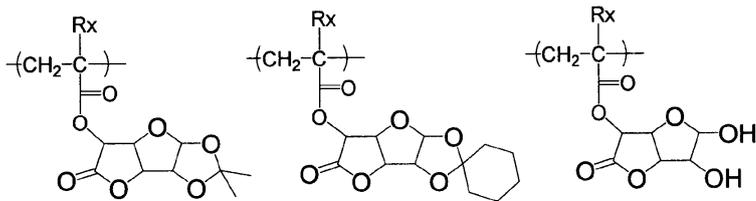
(式中R_xはH、CH₃、CH₂OH、またはCF₃)



10



20

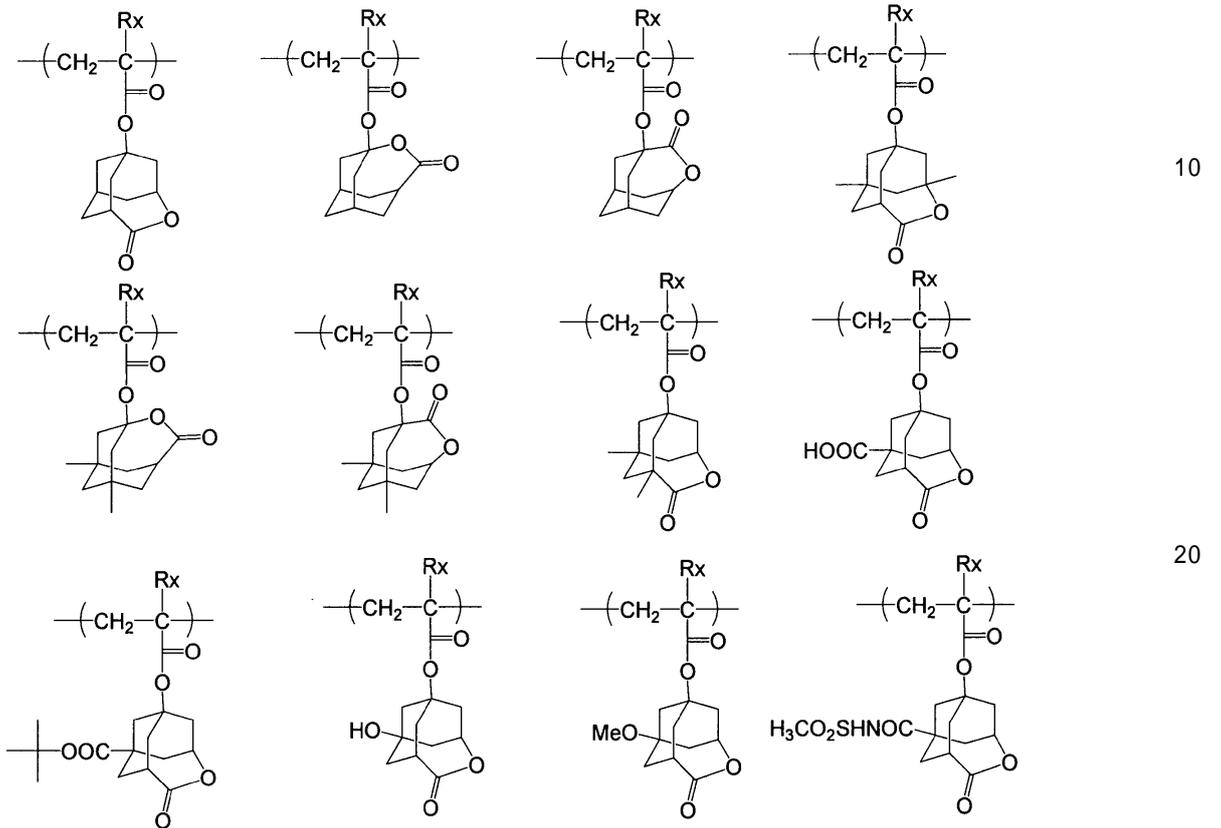


30

【 0 0 7 7 】

【化17】

(式中R_xはH、CH₃、CH₂OH、またはCF₃)



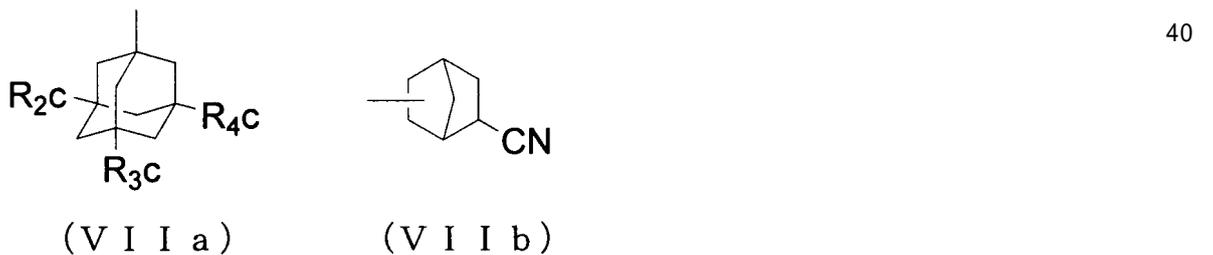
【0078】

本発明の脂環炭化水素系酸分解性樹脂は、極性基で置換された脂環炭化水素構造を有する繰り返し単位を有していることが好ましい。これにより基板密着性、現像液親和性が向上する。極性基としては水酸基、シアノ基が好ましい。

極性基で置換された脂環炭化水素構造としては、例えば、下記一般式(VII a)又は(VII b)で表される構造を挙げることができる。

【0079】

【化18】



【0080】

一般式(VII a)に於いて、

10

20

30

40

50

$R_{2c} \sim R_{4c}$ は、各々独立に、水素原子、水酸基又はシアノ基を表す。ただし、 $R_{2c} \sim R_{4c}$ の内の少なくとも1つは、水酸基又はシアノ基を表す。好ましくは、 $R_{2c} \sim R_{4c}$ の内の1つ又は2つが、水酸基で残りが水素原子であり、更に好ましくは $R_{2c} \sim R_{4c}$ の内の2つが、水酸基で残りが水素原子である。

【0081】

一般式(VII a)で表される基は、好ましくはジヒドロキシ体、モノヒドロキシ体であり、より好ましくはジヒドロキシ体である。

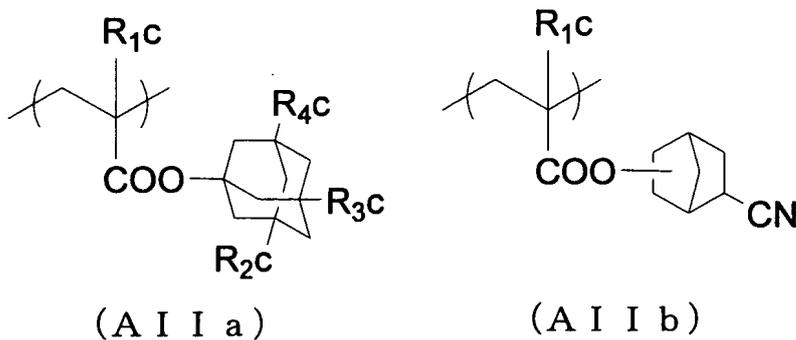
【0082】

一般式(VII a)又は(VII b)で表される基を有する繰り返し単位としては、前記一般式(II-AB1)又は(II-AB2)中の $R_{13}' \sim R_{16}'$ の内の少なくとも1つが、上記一般式(VII a)又は(VII b)で表される基を有するもの(例えば-COOR₅のR₅が、一般式(VII a)又は(VII b)で表される基を表す)、又は下記一般式(AII a)又は(AII b)で表される繰り返し単位を挙げることができる。

10

【0083】

【化19】



20

【0084】

一般式(AII a)及び(AII b)中、R_{1c}は、水素原子、メチル基、トリフロロメチル基又はヒドロキメチル基を表す。

30

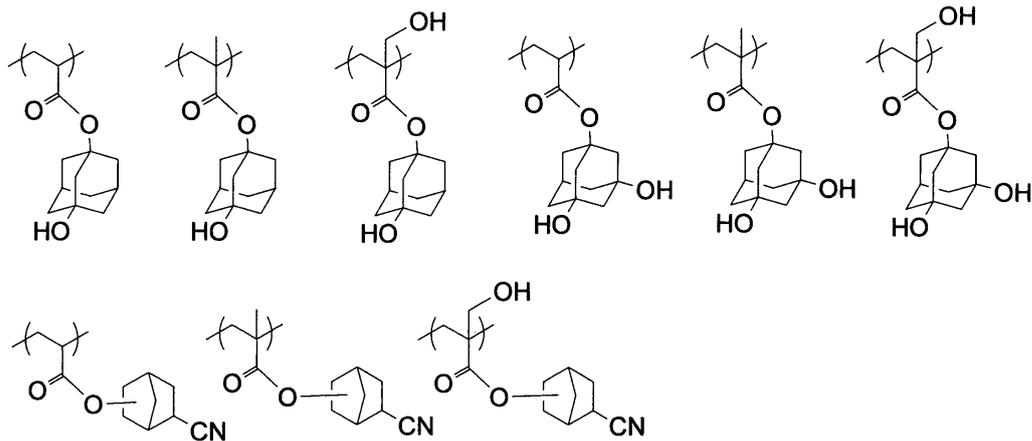
R_{2c}~R_{4c}は、一般式(VII a)に於けるR_{2c}~R_{4c}と同義である。

【0085】

一般式(AII a)又は(AII b)で表される極性基で置換された脂環炭化水素構造を有する繰り返し単位を以下に挙げるが、本発明はこれらに限定されない。

【0086】

【化20】



10

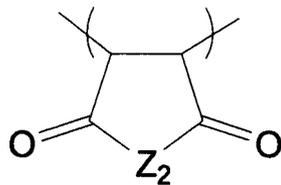
【0087】

本発明の脂環炭化水素系酸分解性樹脂は、下記一般式(VIII)で表される繰り返し単位を有してもよい。

【0088】

20

【化21】



(VIII)

30

【0089】

一般式(VIII)に於いて、

Z_2 は、 $-O-$ 又は $-N(R_{41})-$ を表す。 R_{41} は、水素原子、水酸基、アルキル基又は $-OSO_2-R_{42}$ を表す。 R_{42} は、アルキル基、シクロアルキル基又は樟脳残基を表す。 R_{41} 及び R_{42} のアルキル基は、ハロゲン原子(好ましくはフッ素原子)等で置換されていてもよい。

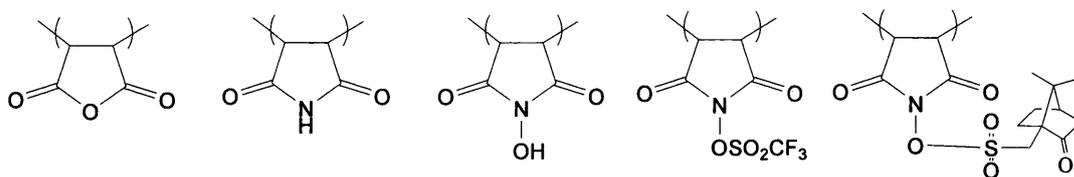
【0090】

一般式(VIII)で表される繰り返し単位として、以下の具体例が挙げられるが、本発明は、これらに限定されない。

【0091】

40

【化22】



【0092】

50

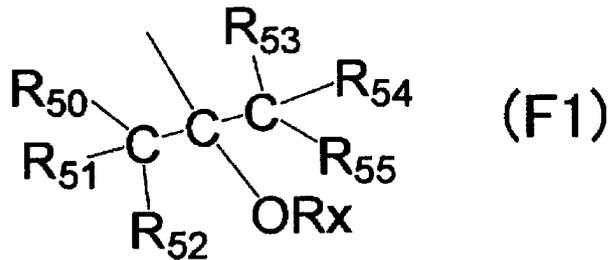
本発明の脂環炭化水素系酸分解性樹脂は、アルカリ可溶性基を有する繰り返し単位を有することが好ましく、カルボキシル基を有する繰り返し単位を有することがより好ましい。これを有することによりコンタクトホール用途での解像性が増す。カルボキシル基を有する繰り返し単位としては、アクリル酸、メタクリル酸による繰り返し単位のような樹脂の主鎖に直接カルボキシル基が結合している繰り返し単位、或いは連結基を介して樹脂の主鎖にカルボキシル基が結合している繰り返し単位のいずれも好ましく、連結基は、単環又は多環の環状炭化水素構造を有していてもよい。特に好ましくはアクリル酸、メタクリル酸である。

【 0 0 9 3 】

本発明の脂環炭化水素系酸分解性樹脂は、下記一般式 (F 1) で表される基を 1 ~ 3 個有する繰り返し単位を有していてもよい。これによりラインエッジラフネス性能が向上する。

【 0 0 9 4 】

【 化 2 3 】



【 0 0 9 5 】

一般式 (F 1) に於いて、

$R_{50} \sim R_{55}$ は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子又はアルキル基を表す。但し、 $R_{50} \sim R_{55}$ の内、少なくとも 1 つは、フッ素原子又は少なくとも 1 つの水素原子がフッ素原子で置換されたアルキル基を表す。

R_x は、水素原子または有機基 (好ましくは酸分解性保護基、アルキル基、シクロアルキル基、アシル基、アルコキシカルボニル基) を表す。

【 0 0 9 6 】

$R_{50} \sim R_{55}$ のアルキル基は、フッ素原子等のハロゲン原子、シアノ基等で置換されていてもよく、好ましくは炭素数 1 ~ 3 のアルキル基、例えば、メチル基、トリフルオロメチル基を挙げることができる。

$R_{50} \sim R_{55}$ は、すべてフッ素原子であることが好ましい。

【 0 0 9 7 】

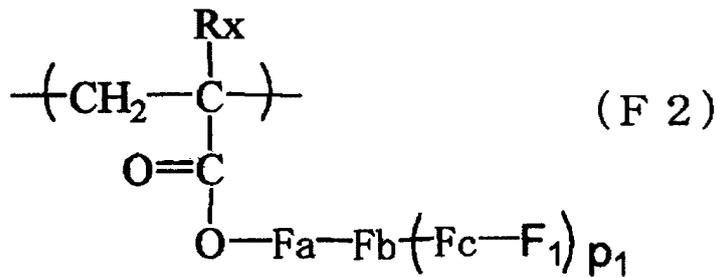
R_x が表わす有機基としては、酸分解性保護基、置換基を有していてもよい、アルキル基、シクロアルキル基、アシル基、アルキルカルボニル基、アルコキシカルボニル基、アルコキシカルボニルメチル基、アルコキシメチル基、1 - アルコキシエチル基が好ましい。

【 0 0 9 8 】

一般式 (F 1) で表される基を有する繰り返し単位として、好ましくは、下記一般式 (F 2) で表される繰り返し単位を挙げることができる。

【 0 0 9 9 】

【化 2 4】



10

【 0 1 0 0 】

一般式 (F 2) に於いて、

R x は、水素原子、ハロゲン原子、又は炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を表す。R x のアルキル基が有していてもよい好ましい置換基としては、水酸基、ハロゲン原子が挙げられる。

F a は、単結合、直鎖または分岐のアルキレン基を表し、好ましくは単結合である。

F b は、単環または多環の環状炭化水素基を表す。

F c は、単結合、直鎖または分岐のアルキレン基を表し、好ましくは単結合又はメチレン基である。

F₁ は、一般式 (F 1) で表される基を表す。

p₁ は、1 ~ 3 を表す。

【 0 1 0 1 】

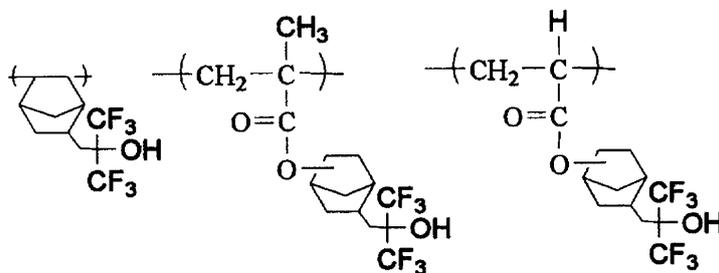
F b に於ける環状炭化水素基としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ノルボルニル基が好ましい。

【 0 1 0 2 】

以下、一般式 (F 1) の構造を有する繰り返し単位の具体例を示すが、本発明は、これに限定されるものではない。

【 0 1 0 3 】

【化 2 5】



40

【 0 1 0 4 】

本発明の脂環炭化水素系酸分解性樹脂は、上記の繰り返し構造単位以外に、ドライエッチング耐性や標準現像液適性、基板密着性、レジストプロファイル、さらにレジストの一般的な必要な特性である解像力、耐熱性、感度等を調節する目的で様々な繰り返し構造単位を有することができる。

【 0 1 0 5 】

このような繰り返し構造単位としては、下記の単量体に相当する繰り返し構造単位を挙

50

げることができるが、これらに限定されるものではない。

【0106】

これにより、脂環炭化水素系酸分解性樹脂に要求される性能、特に、

- (1) 塗布溶剤に対する溶解性、
- (2) 製膜性(ガラス転移点)、
- (3) アルカリ現像性、
- (4) 膜べり(親疎水性、アルカリ可溶性基選択)、
- (5) 未露光部の基板への密着性、
- (6) ドライエッチング耐性、

等の微調整が可能となる。

10

【0107】

このような単量体として、例えばアクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類、アクリルアミド類、メタクリルアミド類、アリル化合物、ビニルエーテル類、ビニルエステル類等から選ばれる付加重合性不飽和結合を1個有する化合物等を挙げることができる。

【0108】

その他にも、上記種々の繰り返し構造単位に相当する単量体と共重合可能である付加重合性の不飽和化合物であれば、共重合されていてもよい。

【0109】

脂環炭化水素系酸分解性樹脂において、各繰り返し構造単位の含有モル比はレジストのドライエッチング耐性や標準現像液適性、基板密着性、レジストプロファイル、さらにはレジストの一般的な必要性能である解像力、耐熱性、感度等を調節するために適宜設定される。

20

【0110】

本発明の脂環炭化水素系酸分解性樹脂の好ましい態様としては、以下のものが挙げられる。

(1) 上記一般式(pI)~(pV)で表される脂環式炭化水素を含む部分構造を有する繰り返し単位を含有するもの(側鎖型)。好ましくは(pI)~(pV)の構造を有する(メタ)アクリレートによる繰り返し単位を有するもの。

(2) 一般式(II-AB)で表される繰り返し単位を有するもの(主鎖型)。但し、(2)においては、例えば、更に以下のものが挙げられる。

30

(3) 一般式(II-AB)で表される繰り返し単位、無水マレイン酸誘導体構造及び(メタ)アクリレート構造を有するもの(ハイブリッド型)。

【0111】

脂環炭化水素系酸分解性樹脂中、酸分解性基を有する繰り返し単位の含有量は、全繰り返し構造単位中10~60モル%が好ましく、より好ましくは20~50モル%、更に好ましくは25~40モル%である。

【0112】

脂環炭化水素系酸分解性樹脂中、一般式(pI)~(pV)で表される脂環式炭化水素を含む部分構造を有する繰り返し単位の含有量は、全繰り返し構造単位中25~70モル%が好ましく、より好ましくは35~65モル%、更に好ましくは40~60モル%である。

40

【0113】

脂環炭化水素系酸分解性樹脂中、一般式(II-AB)で表される繰り返し単位の含有量は、全繰り返し構造単位中10~60モル%が好ましく、より好ましくは15~55モル%、更に好ましくは20~50モル%である。

【0114】

また、上記更なる共重合成分の単量体に基づく繰り返し構造単位の樹脂中の含有量も、所望のレジストの性能に応じて適宜設定することができるが、一般的に、上記一般式(pI)~(pV)で表される脂環式炭化水素を含む部分構造を有する繰り返し構造単位と上記一般式(II-AB)で表される繰り返し単位の合計した総モル数に対して99モル%以

50

下が好ましく、より好ましくは90モル%以下、さらに好ましくは80モル%以下である。

【0115】

本発明の組成物がArF露光用であるとき、ArF光への透明性の点から樹脂は芳香族基を有さないことが好ましい。

本発明に用いる脂環炭化水素系酸分解性樹脂として好ましくは、繰り返し単位のすべてが(メタ)アクリレート系繰り返し単位で構成されたものである。この場合、繰り返し単位のすべてがメタクリレート系繰り返し単位、繰り返し単位のすべてがアクリレート系繰り返し単位、メタクリレート系繰り返し単位/アクリレート系繰り返し単位混合のいずれのものでも用いることができるが、アクリレート系繰り返し単位が全繰り返し単位の50mol%以下であることが好ましい。

10

【0116】

より好ましくは一般式(pI)~(pV)で表される脂環式炭化水素を含む部分構造を有する繰り返し単位を25~50%、ラクトン構造を有する繰り返し単位を25~50%、極性基で置換された脂環炭化水素構造を有する繰り返し単位を5~30%有する3元共重合ポリマー、または更に、カルボキシル基、あるいは一般式(F1)で表される構造を有する繰り返し単位を5~20%有する4元共重合ポリマーである。

【0117】

本発明のレジスト組成物に於いて、(A)成分の樹脂の配合量は、全固形分中50~99.99質量%が好ましく、より好ましくは60~99.0質量%である。

20

【0118】

(B) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物

本発明のレジスト組成物に用いられる、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物(以下、「酸発生剤」と呼ぶ場合がある。)について以下に説明する。

本発明において使用される酸発生剤としては、一般に酸発生剤として使用される化合物の中から選択することができる。

即ち、光カチオン重合の光開始剤、光ラジカル重合の光開始剤、色素類の光消色剤、光変色剤、あるいはマイクロレジスト等に使用されている遠紫外線、X線などの活性光線又は放射線の照射により酸を発生する公知の化合物及びそれらの混合物を適宜に選択して使用することができる。

30

【0119】

たとえば、ジアゾニウム塩、ホスホニウム塩、スルホニウム塩、ヨードニウム塩、イミドスルホネート、オキシムスルホネート、ジアゾジスルホン、ジスルホン、o-ニトロベンジルスルホネートを挙げることができる。

【0120】

また、これらの活性光線又は放射線の照射により酸を発生する基、あるいは化合物をポリマーの主鎖又は側鎖に導入した化合物、たとえば、米国特許第3,849,137号、独国特許第3914407号、特開昭63-26653号、特開昭55-164824号、特開昭62-69263号、特開昭63-146038号、特開昭63-163452号、特開昭62-153853号、特開昭63-146029号等に記載の化合物を用いることができる。

40

【0121】

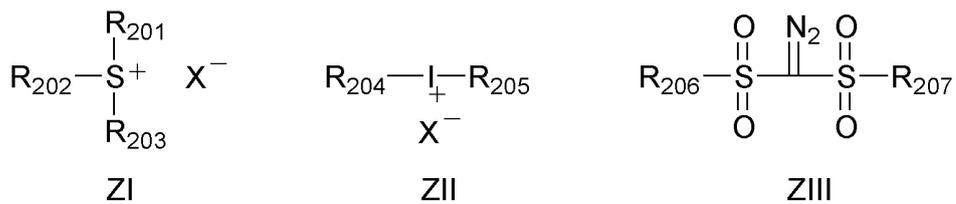
さらに米国特許第3,779,778号、欧州特許第126,712号等に記載の光により酸を発生する化合物も使用することができる。

【0122】

酸発生剤の内では好ましい化合物として、下記一般式(ZI)、(ZII)又は(ZIII)で表される化合物を挙げることができる。

【0123】

【化 2 6】



【 0 1 2 4】

一般式 (Z I) において、

R_{201} 、 R_{202} 及び R_{203} は、各々独立に、有機基を表す。

X^- は、非求核性アニオンを表す。

10

【 0 1 2 5】

R_{201} 、 R_{202} 及び R_{203} としての有機基の炭素数は、一般的に 1 ~ 30、好ましくは 1 ~ 20 である。

R_{201} ~ R_{203} のうち 2 つが結合して環構造を形成してもよく、環内に酸素原子、硫黄原子、エステル結合、アミド結合、カルボニル基を含んでいてもよい。 R_{201} ~ R_{203} の内の 2 つが結合して形成する基としては、アルキレン基 (例えば、ブチレン基、ペンチレン基) を挙げることができる。

20

【 0 1 2 6】

R_{201} 、 R_{202} 及び R_{203} としての有機基の具体例としては、後述する化合物 (Z I - 1)、(Z I - 2)、(Z I - 3) における対応する基を挙げることができる。

【 0 1 2 7】

一般式 (Z I) で表される構造を複数有する化合物であってもよい。例えば、一般式 (Z I) で表される化合物の R_{201} ~ R_{203} の少なくともひとつが、一般式 (Z I) で表されるもうひとつの化合物の R_{201} ~ R_{203} の少なくともひとつと結合した構造を有する化合物であってもよい。

【 0 1 2 8】

更に好ましい (Z I) 成分として、以下に説明する化合物 (Z I - 1)、(Z I - 2)、及び (Z I - 3) を挙げることができる。

30

【 0 1 2 9】

化合物 (Z I - 1) は、上記一般式 (Z I) の R_{201} ~ R_{203} の少なくとも 1 つがアリール基である、アリールスルホニウム化合物、即ち、アリールスルホニウムをカチオンとする化合物である。

【 0 1 3 0】

アリールスルホニウム化合物は、 R_{201} ~ R_{203} の全てがアリール基でもよいし、 R_{201} ~ R_{203} の一部がアリール基で、残りがアルキル基、シクロアルキル基でもよい。

【 0 1 3 1】

アリールスルホニウム化合物としては、例えば、トリアリールスルホニウム化合物、ジアリールアルキルスルホニウム化合物、アリールジアルキルスルホニウム化合物、ジアリールシクロアルキルスルホニウム化合物、アリールジシクロアルキルスルホニウム化合物等を挙げることができる。

40

【 0 1 3 2】

アリールスルホニウム化合物のアリール基としてはフェニル基、ナフチル基が好ましく、更に好ましくはフェニル基である。アリール基は、酸素原子、窒素原子、硫黄原子等を有する複素環構造を有するアリール基であってもよい。複素環構造を有するアリール基としては、例えば、ピロール残基 (ピロールから水素原子が 1 個失われることによって形成される基)、フラン残基 (フランから水素原子が 1 個失われることによって形成される基)、チオフェン残基 (チオフェンから水素原子が 1 個失われることによって形成される基)

50

)、インドール残基(インドールから水素原子が1個失われることによって形成される基)、ベンゾフラン残基(ベンゾフランから水素原子が1個失われることによって形成される基)、ベンゾチオフェン残基(ベンゾチオフェンから水素原子が1個失われることによって形成される基)等を挙げることができる。アリールスルホニウム化合物が2つ以上のアリール基を有する場合に、2つ以上あるアリール基は同一であっても異なってもよい。

【0133】

アリールスルホニウム化合物が必要に応じて有しているアルキル基は、炭素数1~15の直鎖又は分岐状アルキル基が好ましく、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基等を挙げることができる。

10

【0134】

アリールスルホニウム化合物が必要に応じて有しているシクロアルキル基は、炭素数3~15のシクロアルキル基が好ましく、例えば、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロヘキシル基等を挙げることができる。

【0135】

$R_{201} \sim R_{203}$ のアリール基、アルキル基、シクロアルキル基は、アルキル基(例えば炭素数1~15)、シクロアルキル基(例えば、炭素数3~15)、アリール基(例えば炭素数6~14)、アルコキシ基(例えば炭素数1~15)、ハロゲン原子、水酸基、フェニルチオ基等を置換基として有してもよい。好ましい置換基は、炭素数1~12の直鎖又は分岐状アルキル基、炭素数3~12のシクロアルキル基、炭素数1~12のアルコキシ基であり、特に好ましくは炭素数1~4のアルキル基、炭素数1~4のアルコキシ基である。置換基は、3つの $R_{201} \sim R_{203}$ のうちのいずれか1つに置換していてもよいし、3つ全てに置換していてもよい。また、 $R_{201} \sim R_{203}$ がアリール基の場合に、置換基はアリール基のp-位に置換していることが好ましい。

20

【0136】

X⁻としての非求核性アニオンとしては、例えば、スルホン酸アニオン、カルボン酸アニオン、スルホニルイミドアニオン、ビス(アルキルスルホニル)イミドアニオン、トリス(アルキルスルホニル)メチルアニオン等を挙げることができる。

【0137】

非求核性アニオンとは、求核反応を起こす能力が著しく低いアニオンであり、分子内求核反応による経時分解を抑制することができるアニオンである。これによりレジストの経時安定性が向上する。

30

【0138】

スルホン酸アニオンとしては、例えば、脂肪族スルホン酸アニオン、芳香族スルホン酸アニオン、カンファースルホン酸アニオンなどが挙げられる。

【0139】

カルボン酸アニオンとしては、例えば、脂肪族カルボン酸アニオン、芳香族カルボン酸アニオン、アラルキルカルボン酸アニオンなどが挙げられる。

【0140】

脂肪族スルホン酸アニオンにおける脂肪族基としては、例えば、炭素数1~30のアルキル基、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、ペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、ノナデシル基、エイコシル基及び炭素数3~30のシクロアルキル基、具体的には、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基、ノルボルニル基、ボルニル基等を挙げることができる。

40

【0141】

芳香族スルホン酸アニオンにおける芳香族基としては、好ましくは炭素数6~14のアリール基、例えば、フェニル基、トリル基、ナフチル基等を挙げることができる。

50

【 0 1 4 2 】

上記脂肪族スルホン酸アニオン及び芳香族スルホン酸アニオンにおけるアルキル基、シクロアルキル基及びアリール基は、置換基を有していてもよい。

【 0 1 4 3 】

このような置換基としては、例えば、ニトロ基、ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子）、カルボキシ基、水酸基、アミノ基、シアノ基、アルコキシ基（好ましくは炭素数 1 ~ 5）、シクロアルキル基（好ましくは炭素数 3 ~ 15）、アリール基（好ましくは炭素数 6 ~ 14）、アルコキシカルボニル基（好ましくは炭素数 2 ~ 7）、アシル基（好ましくは炭素数 2 ~ 12）、アルコキシカルボニルオキシ基（好ましくは炭素数 2 ~ 7）、アルキルチオ基（好ましくは炭素数 1 ~ 15）、等を挙げることができる。各基が有するアリール基及び環構造については、置換基としてさらにアルキル基（好ましくは炭素数 1 ~ 15）を挙げることができる。

10

【 0 1 4 4 】

脂肪族カルボン酸アニオンにおける脂肪族基としては、脂肪族スルホン酸アニオンにおける脂肪族基と同様のものを挙げることができる。

【 0 1 4 5 】

芳香族カルボン酸アニオンにおける芳香族基としては、芳香族スルホン酸アニオンにおける芳香族基と同様のものを挙げることができる。

【 0 1 4 6 】

アラルキルカルボン酸アニオンにおけるアラルキル基としては、好ましくは炭素数 6 ~ 12 のアラルキル基、例えば、ベンジル基、フェネチル基、ナフチルメチル基、ナフチルエチル基、ナフチルブチル基等を挙げることができる。

20

【 0 1 4 7 】

上記脂肪族カルボン酸アニオン、芳香族カルボン酸アニオン及びアラルキルカルボン酸アニオンにおける脂肪族基、芳香族基及びアラルキル基は置換基を有していてもよく、置換基としては、例えば、脂肪族スルホン酸アニオンにおけると同様のハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基等を挙げることができる。

【 0 1 4 8 】

スルホニルイミドアニオンとしては、例えば、サッカリンアニオンを挙げることができる。

30

【 0 1 4 9 】

ビス（アルキルスルホニル）イミドアニオン、トリス（アルキルスルホニル）メチルアニオンにおけるアルキル基は、炭素数 1 ~ 5 のアルキル基が好ましく、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n - ブチル基、イソブチル基、sec - ブチル基、ペンチル基、ネオペンチル基等を挙げることができる。これらのアルキル基は、置換基を有していてもよく、置換基としてはハロゲン原子、ハロゲン原子で置換されたアルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基等を挙げることができ、フッ素原子で置換されたアルキル基が好ましい。

【 0 1 5 0 】

その他の非求核性アニオンとしては、例えば、弗素化燐、弗素化硼素、弗素化アンチモン等を挙げることができる。

40

【 0 1 5 1 】

X⁻ の非求核性アニオンとしては、スルホン酸の 位がフッ素原子で置換された脂肪族スルホン酸アニオン、フッ素原子又はフッ素原子を有する基で置換された芳香族スルホン酸アニオン、アルキル基がフッ素原子で置換されたビス（アルキルスルホニル）イミドアニオン、アルキル基がフッ素原子で置換されたトリス（アルキルスルホニル）メチドアニオンが好ましい。非求核性アニオンとして、より好ましくは炭素数 4 ~ 8 のパーフロロ脂肪族スルホン酸アニオン、フッ素原子を有する芳香族スルホン酸アニオン、更により好ましくはノナフロロブタンスルホン酸アニオン、パーフロロオクタンスルホン酸アニオン、ペンタフロロベンゼンスルホン酸アニオン、3, 5 - ビス（トリフロロメチル）ベンゼン

50

スルホン酸アニオンである。

【0152】

次に、化合物(ZI-2)について説明する。

化合物(ZI-2)は、一般式(ZI)における $R_{201} \sim R_{203}$ が、各々独立に、芳香環を含有しない有機基を表す場合の化合物である。ここで芳香環とは、ヘテロ原子を含有する芳香族環も包含するものである。

【0153】

$R_{201} \sim R_{203}$ としての芳香環を含有しない有機基は、一般的に炭素数1~30、好ましくは炭素数1~20である。

【0154】

$R_{201} \sim R_{203}$ は、各々独立に、好ましくはアルキル基、シクロアルキル基、アリル基、ビニル基であり、更に好ましくは直鎖、分岐、環状2-オキソアルキル基、アルコキシカルボニルメチル基、特に好ましくは直鎖、分岐2-オキソアルキル基である。

【0155】

$R_{201} \sim R_{203}$ としてのアルキル基は、直鎖又は分岐状のいずれであってもよく、好ましくは、炭素数1~10の直鎖又は分岐アルキル基、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基等を挙げることができる。アルキル基として、より好ましくは2-直鎖又は分岐状オキソアルキル基、アルコキシカルボニルメチル基を挙げることができる。

【0156】

$R_{201} \sim R_{203}$ としてのシクロアルキル基は、炭素数3~10のシクロアルキル基が好ましく、例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ノルボニル基等を挙げることができる。シクロアルキル基として、より好ましくは2-オキソシクロアルキル基を挙げることができる。

【0157】

2-オキソアルキル基は、直鎖、分岐、環状のいずれであってもよく、好ましくは、上記のアルキル基、シクロアルキル基の2位に $>C=O$ を有する基を挙げることができる。

【0158】

アルコキシカルボニルメチル基におけるアルコキシ基としては、好ましくは炭素数1~5のアルコキシ基(メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ペントキシ基)を挙げることができる。

【0159】

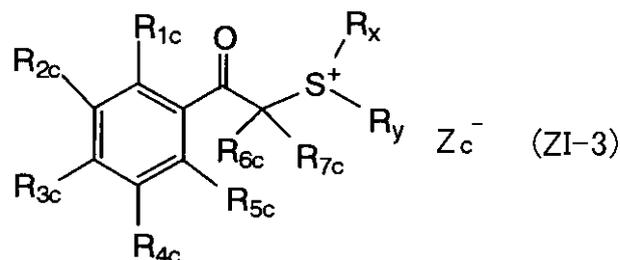
$R_{201} \sim R_{203}$ は、ハロゲン原子、アルコキシ基(例えば炭素数1~5)、水酸基、シアノ基、ニトロ基によって更に置換されていてもよい。

【0160】

化合物(ZI-3)とは、以下の一般式(ZI-3)で表される化合物であり、フェナシルスルフォニウム塩構造を有する化合物である。

【0161】

【化27】



【0162】

一般式(ZI-3)に於いて、

$R_{1c} \sim R_{5c}$ は、各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基

10

20

30

40

50

又はハロゲン原子を表す。

R_{6c} 及び R_{7c} は、各々独立に、水素原子、アルキル基又はシクロアルキル基を表す。

R_x 及び R_y は、各々独立に、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基又はビニル基を表す。

【0163】

$R_{1c} \sim R_{7c}$ 中のいずれか2つ以上、及び R_x と R_y は、それぞれ結合して環構造を形成しても良く、この環構造は、酸素原子、硫黄原子、エステル結合、アミド結合を含んでもよい。 $R_{1c} \sim R_{7c}$ 中のいずれか2つ以上、及び R_x と R_y がそれぞれ結合して形成する基としては、ブチレン基、ペンチレン基等を挙げることができる。

【0164】

Zc^- は、非求核性アニオンを表し、一般式(ZI)に於ける X^- の非求核性アニオンと同様のものを挙げることができる。

【0165】

$R_{1c} \sim R_{7c}$ としてのアルキル基は、炭素数1~20個の直鎖又は分岐状アルキル基が好ましく、例えば、メチル基、エチル基、直鎖又は分岐プロピル基、直鎖又は分岐ブチル基、直鎖又は分岐ペンチル基等を挙げることができる。

【0166】

$R_{1c} \sim R_{7c}$ としてのシクロアルキル基は、炭素数3~8個のシクロアルキル基が好ましく、例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等を挙げることができる。

【0167】

$R_{1c} \sim R_{5c}$ としてのアルコキシ基は、直鎖、分岐、環状のいずれであってもよく、例えば炭素数1~10のアルコキシ基、好ましくは、炭素数1~5の直鎖及び分岐アルコキシ基(例えば、メトキシ基、エトキシ基、直鎖又は分岐プロポキシ基、直鎖又は分岐ブトキシ基、直鎖又は分岐ペントキシ基)、炭素数3~8の環状アルコキシ基(例えば、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基)を挙げることができる。

【0168】

好ましくは $R_{1c} \sim R_{5c}$ のうちいずれかが直鎖又は分岐状アルキル基、シクロアルキル基又は直鎖、分岐、環状アルコキシ基であり、更に好ましくは $R_{1c} \sim R_{5c}$ の炭素数の和が2~15である。これにより、より溶剤溶解性が向上し、保存時にパーティクルの発生が抑制される。

【0169】

R_x 及び R_y としてのアルキル基、シクロアルキル基は、 $R_{1c} \sim R_{7c}$ としてのアルキル基、シクロアルキル基と同様のものを挙げることができ、2-オキソアルキル基、2-オキソシクロアルキル基、アルコキシカルボニルメチル基がより好ましい。

【0170】

2-オキソアルキル基、2-オキソシクロアルキル基は、 $R_{1c} \sim R_{7c}$ としてのアルキル基、シクロアルキル基の2位に $>C=O$ を有する基を挙げることができる。

【0171】

アルコキシカルボニルメチル基におけるアルコキシ基については、 $R_{1c} \sim R_{5c}$ としてのアルコキシ基と同様のものを挙げることができる。

【0172】

R_x 、 R_y は、好ましくは炭素数4個以上のアルキル基であり、より好ましくは6個以上、更に好ましくは8個以上のアルキル基である。

【0173】

前記一般式(ZII)及び(ZIII)に於いて、

$R_{204} \sim R_{207}$ は、各々独立に、アリール基、アルキル基又はシクロアルキル基を表す。

【0174】

$R_{204} \sim R_{207}$ のアリール基としてはフェニル基、ナフチル基が好ましく、更に好ましくはフェニル基である。 $R_{204} \sim R_{207}$ のアリール基は、酸素原子、窒素原子、硫黄原子等を有する複素環構造を有するアリール基であってもよい。複素環構造を有するアリール基と

10

20

30

40

50

しては、例えば、ピロール残基（ピロールから水素原子が1個失われることによって形成される基）、フラン残基（フランから水素原子が1個失われることによって形成される基）、チオフェン残基（チオフェンから水素原子が1個失われることによって形成される基）、インドール残基（インドールから水素原子が1個失われることによって形成される基）、ベンゾフラン残基（ベンゾフランから水素原子が1個失われることによって形成される基）、ベンゾチオフェン残基（ベンゾチオフェンから水素原子が1個失われることによって形成される基）等を挙げることができる。

【0175】

$R_{204} \sim R_{207}$ としてのアルキル基は、炭素数1～10の直鎖又は分岐アルキル基が好ましく、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基等を挙げることができる。

10

【0176】

$R_{204} \sim R_{207}$ としてのシクロアルキル基は、炭素数3～10のシクロアルキル基が好ましく、例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ノルボニル基等を挙げることができる。

【0177】

$R_{204} \sim R_{207}$ が有していてもよい置換基としては、例えば、アルキル基（例えば炭素数1～15）、シクロアルキル基（例えば炭素数3～15）、アリール基（例えば炭素数6～15）、アルコキシ基（例えば炭素数1～15）、ハロゲン原子、水酸基、フェニルチオ基等を挙げることができる。

20

【0178】

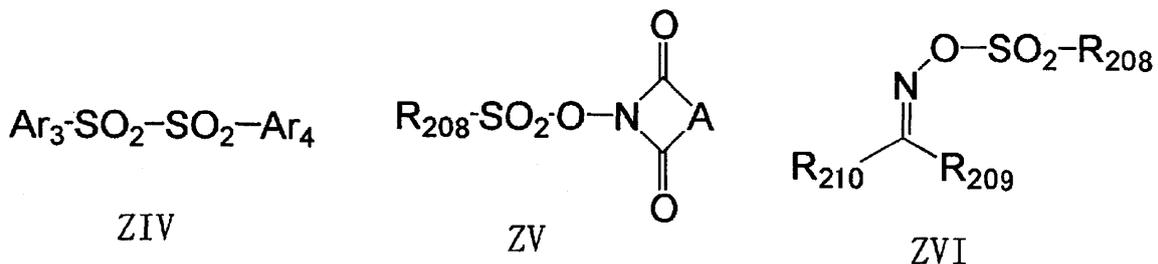
X^- は、非求核性アニオンを表し、一般式（Z I）に於ける X^- の非求核性アニオンと同様のものを挙げることができる。

【0179】

酸発生剤の内でも好ましい化合物として、更に、下記一般式（Z I V）、（Z V）、（Z V I）で表される化合物を挙げることができる。

【0180】

【化28】



30

【0181】

一般式（Z I V）に於いて、

Ar_3 は、各々独立に、アリール基を表す。

40

一般式（Z V）及び（Z V I）に於いて、

$R_{208} \sim R_{210}$ は、各々独立に、アルキル基、シクロアルキル基又はアリール基を表し、前記一般式（Z I）～（Z I I I）における $R_{204} \sim R_{207}$ としてのアルキル基、シクロアルキル基又はアリール基と同様である。

Aは、アルキレン基、アルケニレン基又はアリーレン基を表す。

【0182】

酸発生剤の内でもより好ましくは、一般式（Z I）～（Z I I I）で表される化合物である。

【0183】

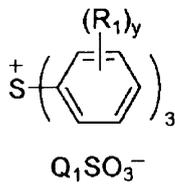
本発明における酸発生剤として、特に好ましくは、フッ素原子が置換した炭素数4以下

50

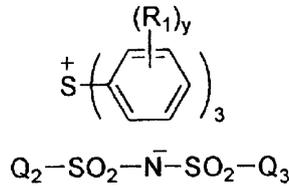
のアルキル基、フッ素原子が置換したシクロアルキル基、または、フッ素原子が置換した芳香属基を含むアニオン構造と、トリアリールスルホニウムカチオン構造とを有する酸発生剤である。このような酸発生剤として好ましくは、下記一般式 (B 1) ~ (B 3) で表されるものである。

【 0 1 8 4 】

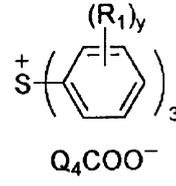
【 化 2 9 】



(B1)



(B2)



(B3)

10

【 0 1 8 5 】

一般式 (B 1) ~ (B 3) において、

R_1 は、アルキル基、脂環炭化水素基、水酸基、カルボキシ基、アルコキシ基又はハロゲン原子を表す。

20

y は、0 又は 1 ~ 5 の整数を表す。 y が 2 以上の整数の場合に、2 個以上ある R_1 は、同じでも異なっていてもよい。

$Q_1 \sim Q_4$ は、各々独立に、フッ素原子で置換されたアルキル基、フッ素原子で置換されたシクロアルキル基、フッ素原子で置換されたアリール基又はフッ素化アルキル基で置換されたアリール基を表す。

特に、一般式 (B 2) において、 Q_2 と Q_3 が結合して環構造を形成したものが露光ラチチュード改良の観点で好ましい。

【 0 1 8 6 】

R_1 のアルキル基としては、炭素数 1 ~ 15 の直鎖又は分岐状アルキル基が好ましく、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、 n -ブチル基、 sec -ブチル基、 t -ブチル基等を挙げることができる。

30

R_1 の脂環炭化水素基としては、炭素数 3 ~ 15 のシクロアルキル基が好ましく、例えば、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ノルボルニル基、アダマンチル基等があげられる。

$Q_1 \sim Q_4$ のフッ素原子で置換されたアルキル基としては、例えば、 $-CF_3$ 、 $-C_2F_5$ 、 $-n-C_3F_7$ 、 $-n-C_4F_9$ 、 $-n-C_8F_{17}$ 、 $-CF(CF_3)_2$ 、 $-CH(CF_3)_2$ 、 $-(CF_2)_2OCF_2CF_3$ 、 $-(CF_2)_2O(CH_2)_3CH_3$ 、 $-(CF_2)_2O(CH_2)_{13}CH_3$ 、 $-(CF_2)_2O(CF_2)_2(CH_2)_3CH_3$ 等が挙げられる。 $Q_1 \sim Q_4$ のフッ素原子で置換されたアルキル基は、更に、アルコキシ基、フルオロアルコキシ基等の置換基を有していてもよい。

40

$Q_1 \sim Q_4$ のフッ素原子で置換されたアリール基としては、例えば、2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロフェニル基、2, 3, 4-トリフルオロフェニル基、2, 4-ジフルオロフェニル基、4-フルオロフェニル基、4-ウンデカニルオキシ-2, 3, 5, 6-テトラフルオロフェニル基などがあげられる。

$Q_1 \sim Q_4$ のフッ素化アルキル基で置換されたアリール基としては、例えば、3-トリフルオロメチルフェニル基、3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル基、4-トリフルオロメチルフェニル基、4- n -ノナフルオロブチルフェニル基などがあげられる。

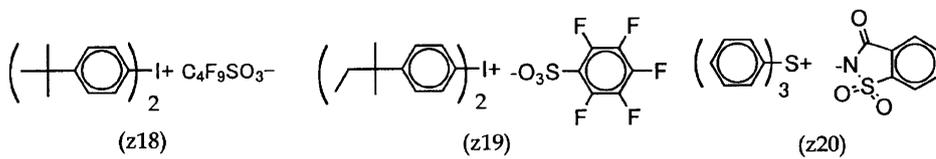
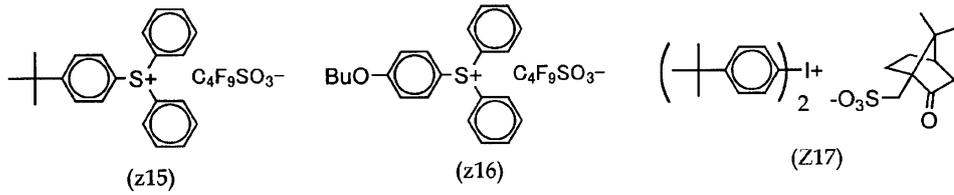
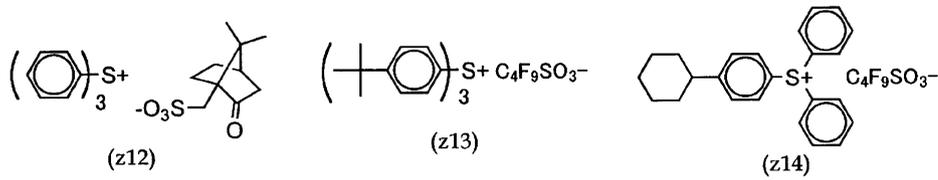
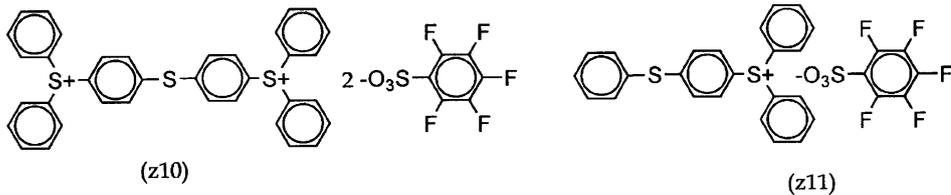
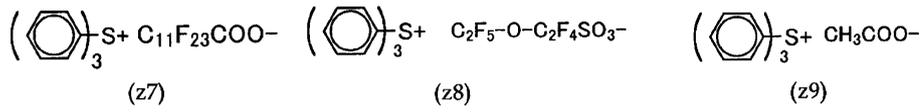
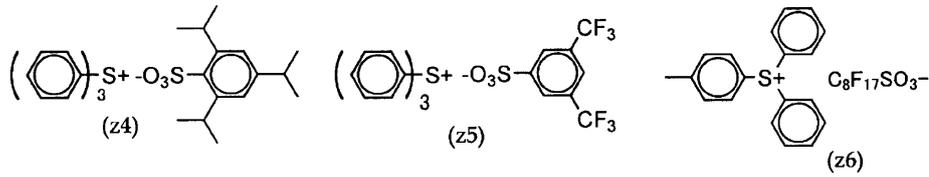
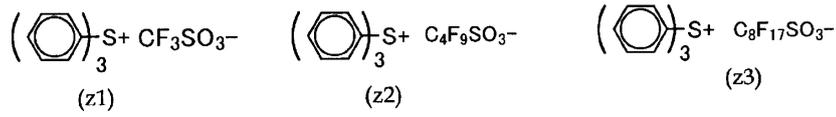
【 0 1 8 7 】

酸発生剤の中で、特に好ましいものの例を以下に挙げる。

50

【 0 1 8 8 】

【 化 3 0 】



10

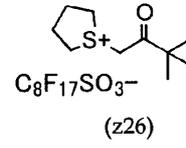
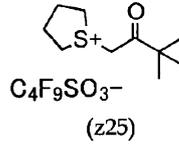
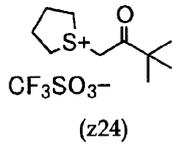
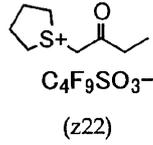
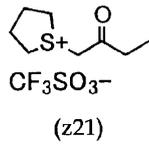
20

30

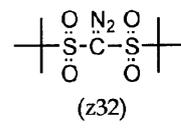
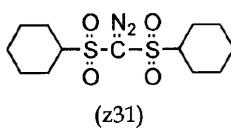
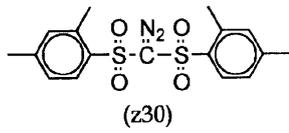
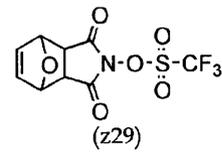
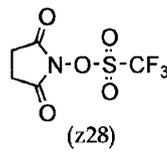
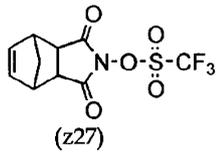
40

【 0 1 8 9 】

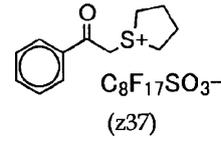
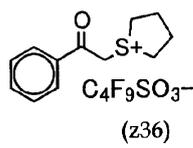
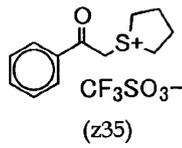
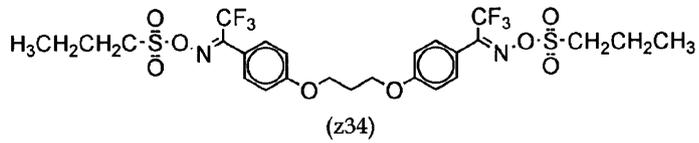
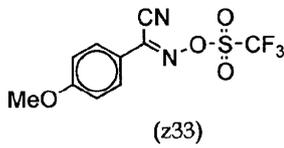
【化 3 1】



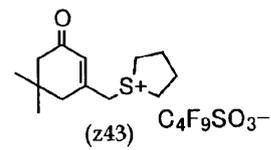
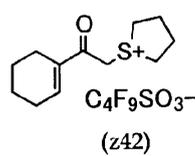
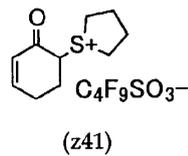
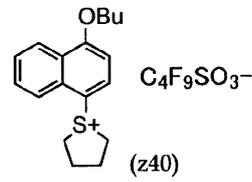
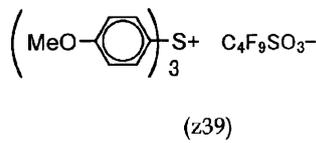
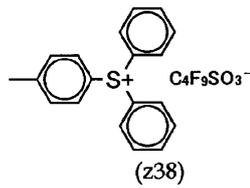
10



20



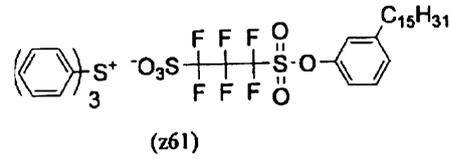
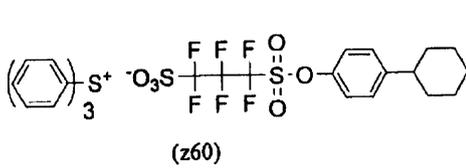
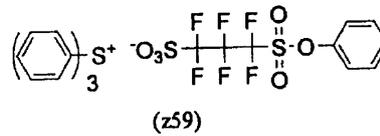
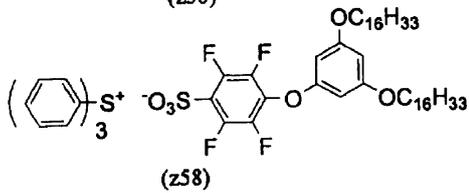
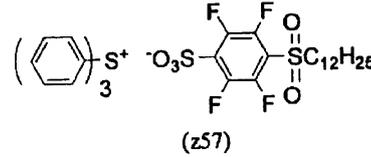
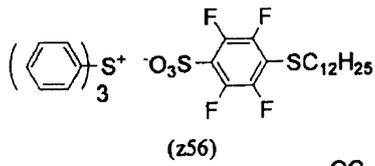
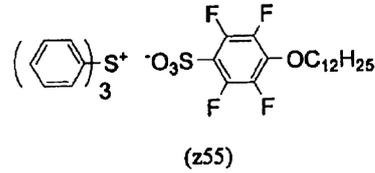
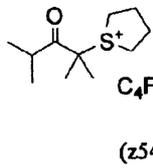
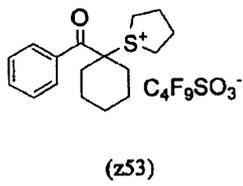
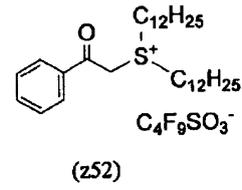
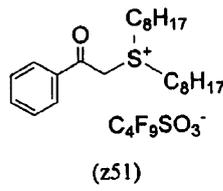
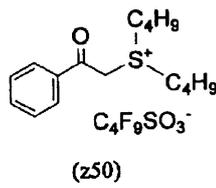
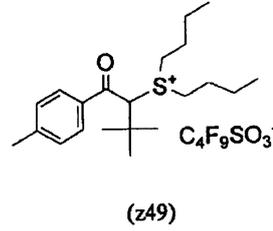
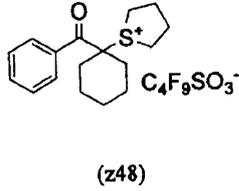
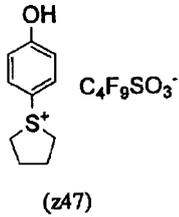
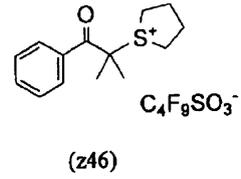
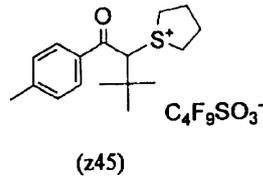
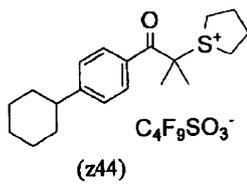
30



40

【 0 1 9 0 】

【化 3 2】



10

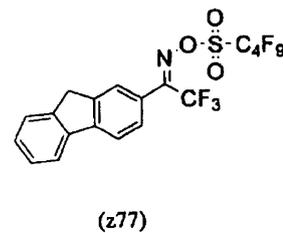
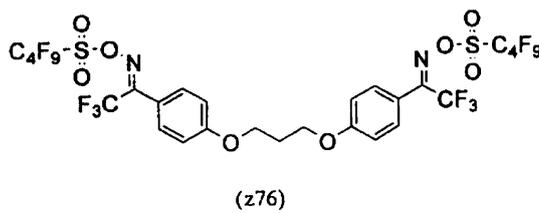
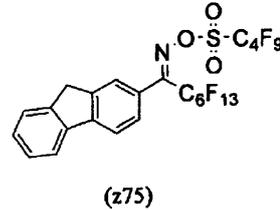
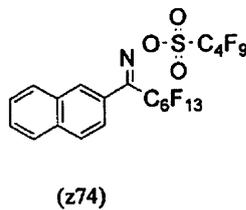
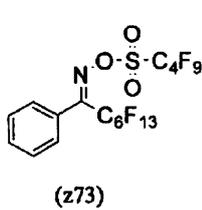
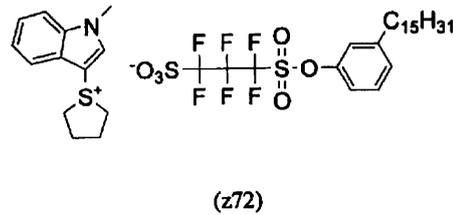
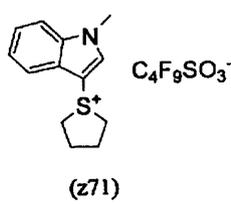
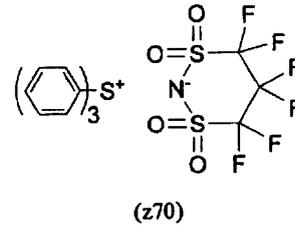
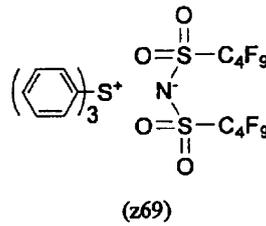
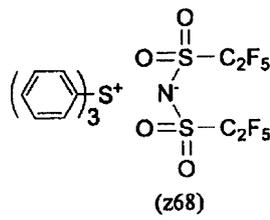
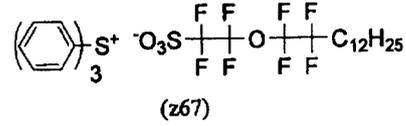
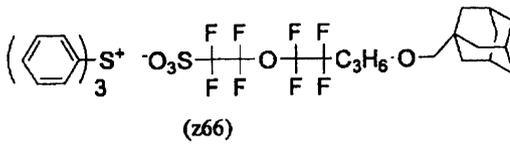
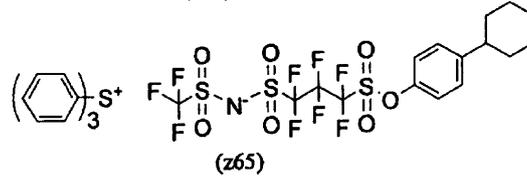
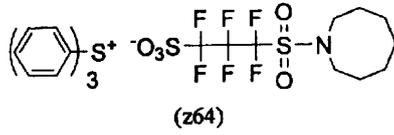
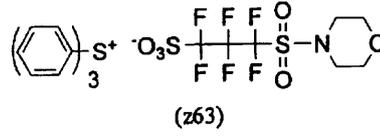
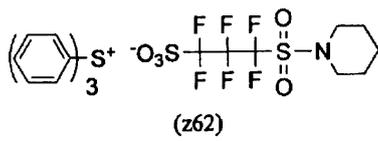
20

30

40

【 0 1 9 1 】

【化 3 3】



【 0 1 9 2 】

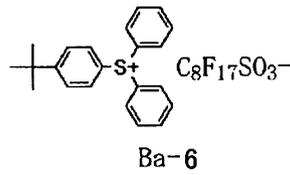
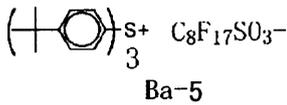
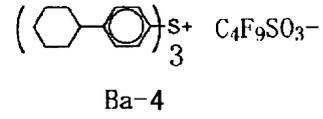
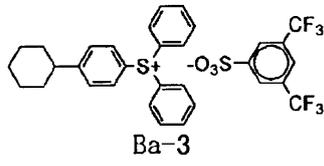
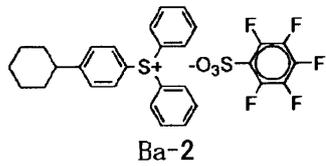
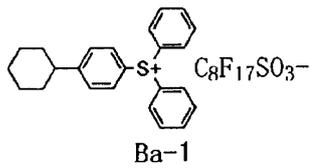
10

20

30

40

【化34】

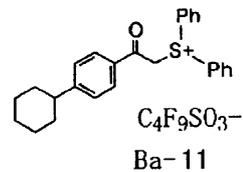
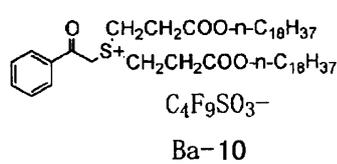
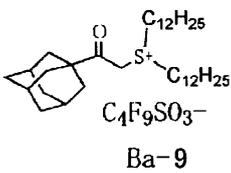
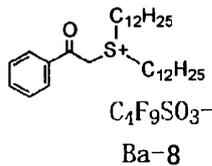
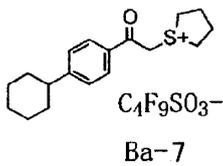


10

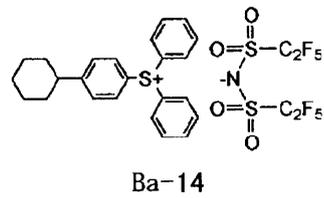
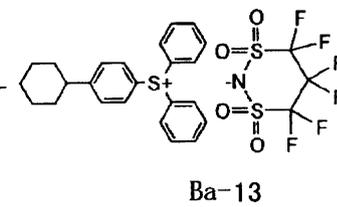
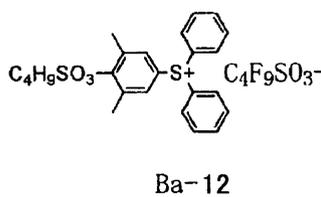
20

【0193】

【化35】



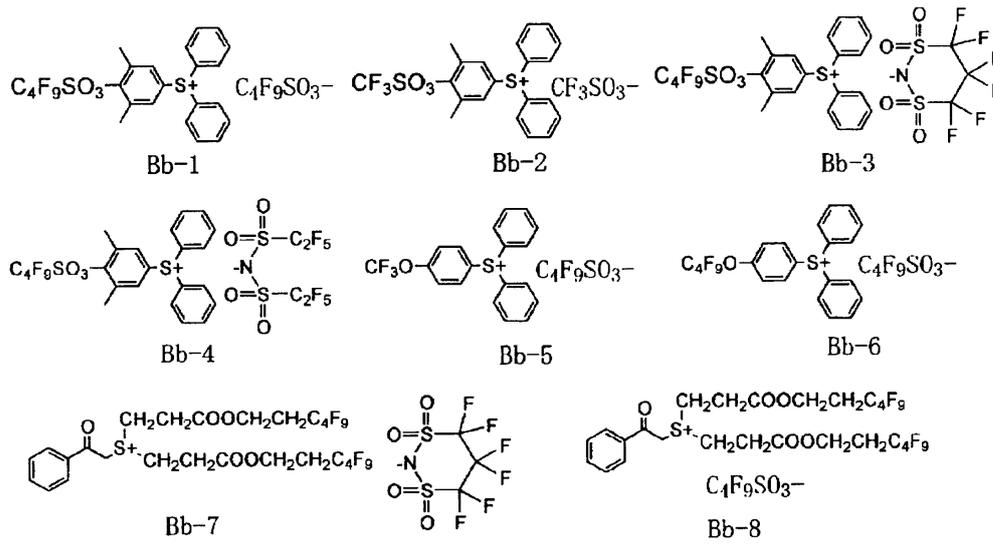
30



40

【0194】

【化36】

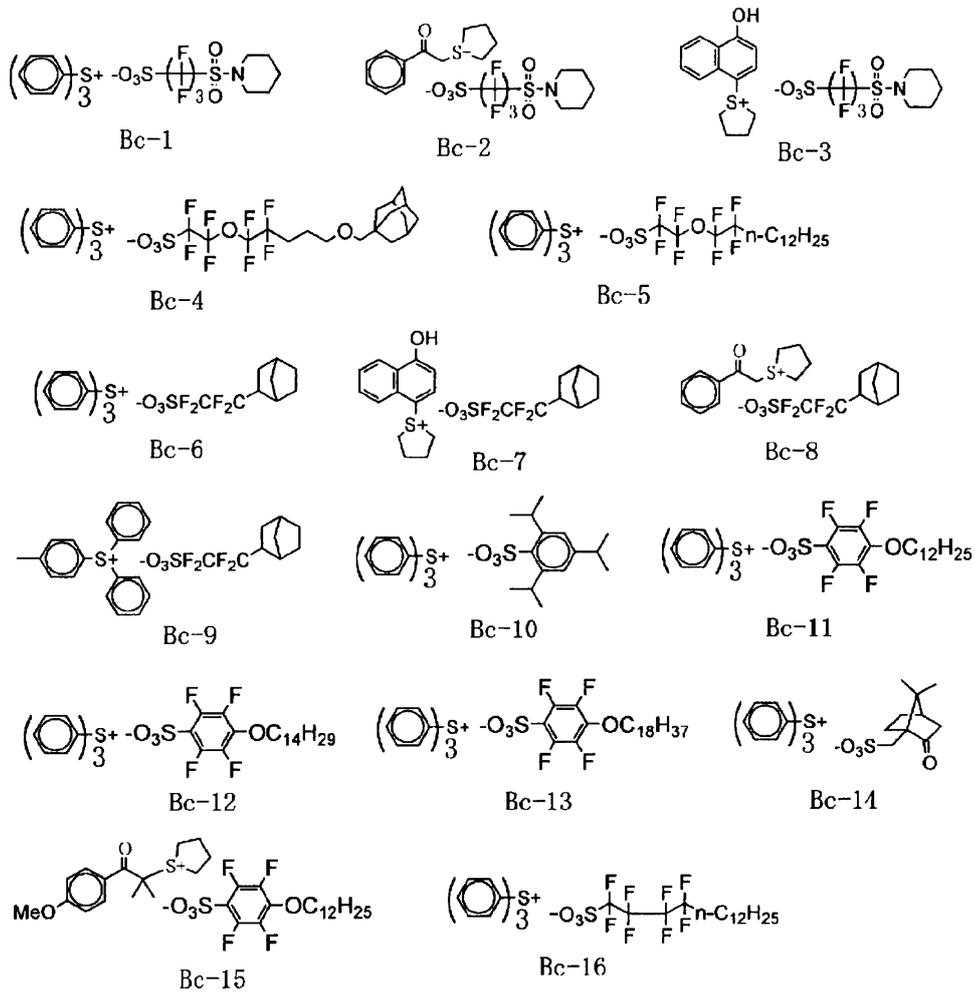


10

【0195】

20

【化37】



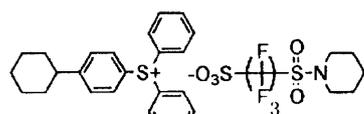
30

40

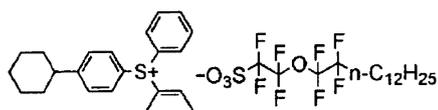
50

【 0 1 9 6 】

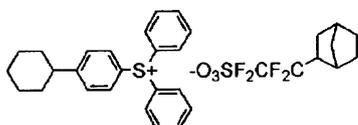
【 化 3 8 】



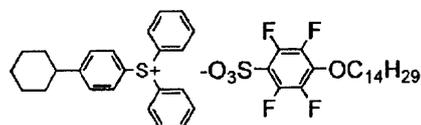
BaBc-1



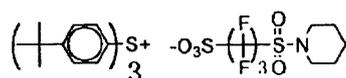
BaBc-2



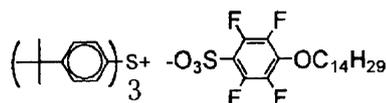
BaBc-3



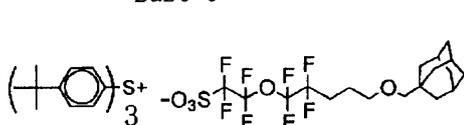
BaBc-4



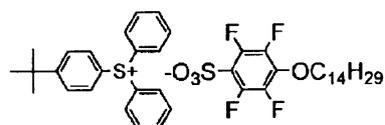
BaBc-5



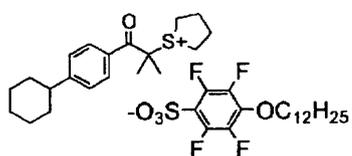
BaBc-6



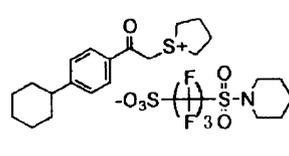
BaBc-7



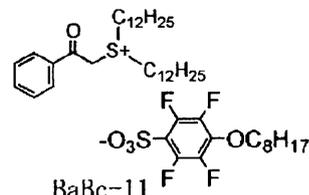
BaBc-8



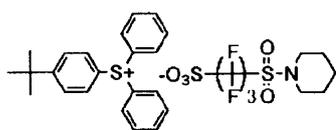
BaBc-9



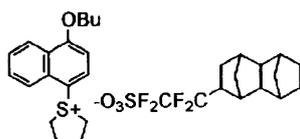
BaBc-10



BaBc-11



BaBc-12



BaBc-13

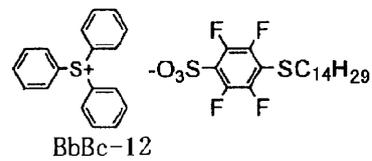
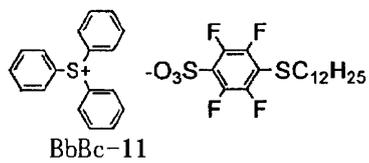
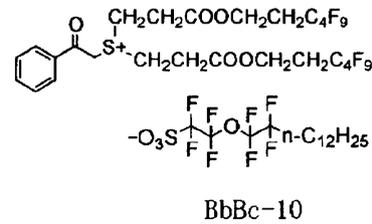
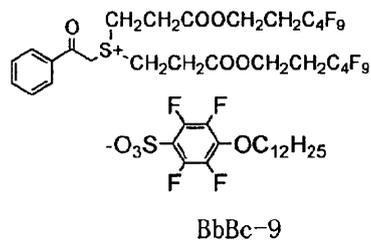
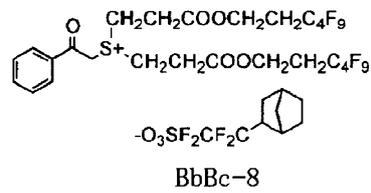
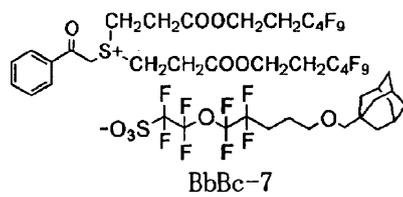
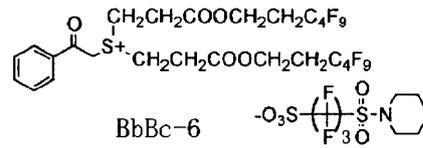
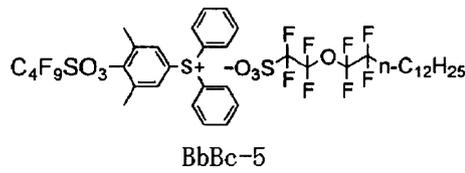
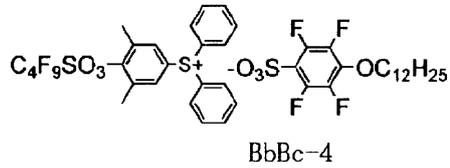
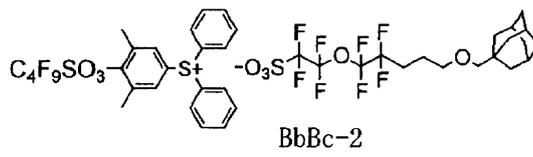
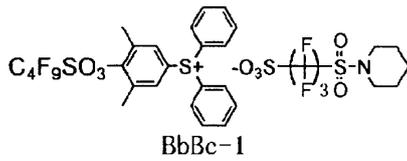
10

20

30

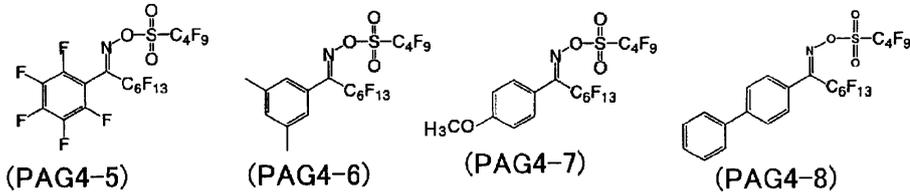
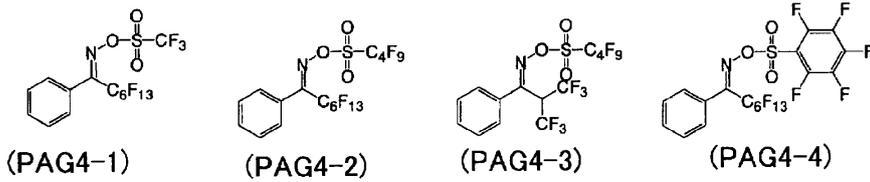
【 0 1 9 7 】

【化39】

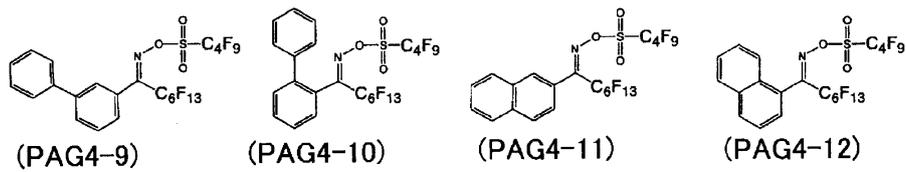


【0198】

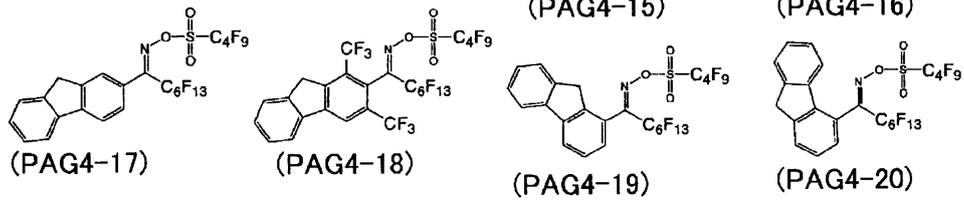
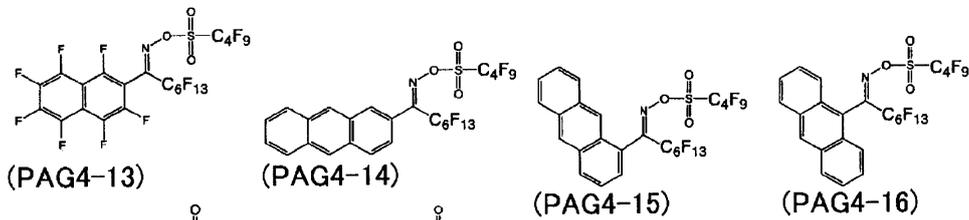
【化40】



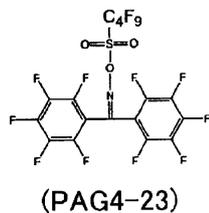
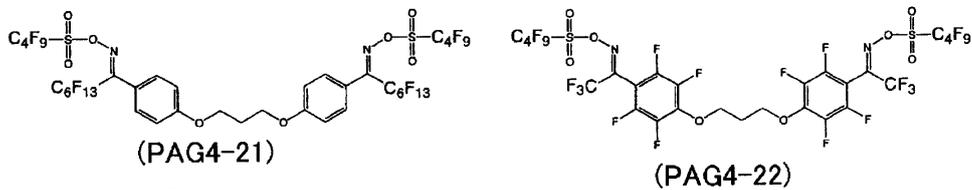
10



20



30



40

【0199】

本発明における、酸発生剤は、1種単独で又は2種以上を組み合わせ使用することができる。

本発明における酸発生剤は、好ましくは、2～5種の酸発生剤から成り、より好ましくは、2種の酸発生剤から成る。

本発明における酸発生剤のレジスト組成物中の含量は、レジスト組成物の全固形分を基準として、0.1～20質量%が好ましく、より好ましくは0.5～10質量%、更に好

50

ましくは1～7質量%である。

【0200】

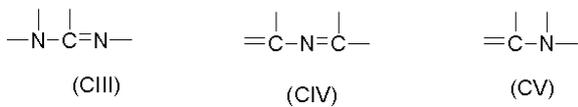
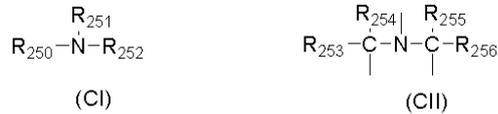
(C) 塩基性化合物

本発明のレジスト組成物は塩基性化合物を含有することが好ましい。塩基性化合物は、好ましくはフェノールよりも塩基性の強い化合物である。塩基性化合物の分子量は通常100～900、好ましくは150～800、より好ましくは200～700である。また、特に含窒素塩基性化合物が好ましい。

好ましい含窒素塩基性化合物は、好ましい化学的環境として、下記式(CI)～(CV)の構造を有する化合物である。式(CII)～(CV)は、環構造の一部であってもよい。

【0201】

【化41】



【0202】

ここで、 R_{250} 、 R_{251} 及び R_{252} は、同一でも異なってもよく、水素原子、アルキル基（好ましくは炭素数1～20）、シクロアルキル基（好ましくは炭素数3～20）又はアリール基（好ましくは炭素数6～20）を表し、ここで、 R_{251} と R_{252} は、互いに結合して環を形成してもよい。

【0203】

上記アルキル基は無置換であっても置換基を有するものであってもよく、置換基を有するアルキル基としては、炭素数1～6のアミノアルキル基、炭素数1～6のヒドロキシアルキル基が好ましい。

【0204】

R_{253} 、 R_{254} 、 R_{255} 及び R_{256} は、同一でも異なってもよく、炭素数1～6個のアルキル基を表す。

【0205】

更に好ましい化合物は、一分子中に異なる化学的環境の窒素原子を2個以上有する含窒素塩基性化合物であり、特に好ましくは、置換もしくは未置換のアミノ基と窒素原子を含む環構造の両方を含む化合物もしくはアルキルアミノ基を有する化合物である。

【0206】

更に、フェノキシ基を有するアミン化合物、フェノキシ基を有するアンモニウム塩化合物、スルホン酸エステル基を有するアミン化合物及びスルホン酸エステル基を有するアンモニウム塩化合物から選ばれる少なくとも1種類の含窒素化合物を挙げることができる。

【0207】

アミン化合物は、1級、2級、3級のアミン化合物を使用することができ、少なくとも1つのアルキル基が窒素原子に結合しているアミン化合物が好ましい。アミン化合物は、3級アミン化合物であることがより好ましい。アミン化合物は、少なくとも1つのアルキル基（好ましくは炭素数1～20）が窒素原子に結合していれば、アルキル基の他に、シクロアルキル基（好ましくは炭素数3～20）又はアリール基（好ましくは炭素数6～12）が窒素原子に結合していてもよい。アミン化合物は、アルキル鎖中に、酸素原子を有し、オキシアルキレン基が形成されていることが好ましい。オキシアルキレン基の数は、分子内に1つ以上、好ましくは3～9個、さらに好ましくは4～6個である。オキシアルキレン基の中でもオキシエチレン基（ $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ ）もしくはオキシプロピレン基（ $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}-$ ）もしくは $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ ）が好ましく、さらに好ましくはオキシエチレン基である。

10

20

30

40

50

【0208】

アンモニウム塩化合物は、1級、2級、3級、4級のアンモニウム塩化合物を使用することができ、少なくとも1つのアルキル基が窒素原子に結合しているアンモニウム塩化合物が好ましい。アンモニウム塩化合物は、少なくとも1つのアルキル基（好ましくは炭素数1～20）が窒素原子に結合していれば、アルキル基の他に、シクロアルキル基（好ましくは炭素数3～20）又はアリール基（好ましくは炭素数6～12）が窒素原子に結合していてもよい。アンモニウム塩化合物は、アルキル鎖中に、酸素原子を有し、オキシアルキレン基が形成されていることが好ましい。オキシアルキレン基の数は、分子内に1つ以上、好ましくは3～9個、さらに好ましくは4～6個である。オキシアルキレン基の中でもオキシエチレン基（ $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ ）もしくはオキシプロピレン基（ $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}-$ ）もしくは $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ ）が好ましく、さらに好ましくはオキシエチレン基である。アンモニウム塩化合物のアニオンとしては、ハロゲン原子、スルホネート、ボレート、フォスフェート等が挙げられるが、中でもハロゲン原子、スルホネートが好ましい。ハロゲン原子としてはクロライド、プロマイド、アイオダイドが特に好ましく、スルホネートとしては、炭素数1～20の有機スルホネートが特に好ましい。有機スルホネートとしては、炭素数1～20のアルキルスルホネート、アリールスルホネートが挙げられる。アルキルスルホネートのアルキル基は置換基を有していてもよく、置換基としては例えばフッ素、塩素、臭素、アルコキシ基、アシル基、アリール基等が挙げられる。アルキルスルホネートとして、具体的にはメタンスルホネート、エタンスルホネート、ブタンスルホネート、ヘキサンスルホネート、オクタンスルホネート、ベンジルスルホネート、トリフルオロメタンスルホネート、ペンタフルオロエタンスルホネート、ノナフルオロブタンスルホネート等が挙げられる。アリールスルホネートのアリール基としてはベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環が挙げられる。ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環は置換基を有していてもよく、置換基としては炭素数1～6の直鎖若しくは分岐アルキル基、炭素数3～6のシクロアルキル基が好ましい。直鎖若しくは分岐アルキル基、シクロアルキル基として、具体的にはメチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、*i*-ブチル、*t*-ブチル、*n*-ヘキシル、シクロヘキシル等が挙げられる。他の置換基としては炭素数1～6のアルコキシ基、ハロゲン原子、シアノ、ニトロ、アシル基、アシロキシ基等が挙げられる。

【0209】

フェノキシ基を有するアミン化合物、フェノキシ基を有するアンモニウム塩化合物とは、アミン化合物又はアンモニウム塩化合物のアルキル基の窒素原子と反対側の末端にフェノキシ基を有するものである。フェノキシ基は、置換基を有していてもよい。フェノキシ基の置換基としては、例えば、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、カルボキシ基、カルボン酸エステル基、スルホン酸エステル基、アリール基、アラールキル基、アシロキシ基、アリールオキシ基等が挙げられる。置換基の置換位は、2～6位のいずれであってもよい。置換基の数は、1～5の範囲で何れであってもよい。フェノキシ基と窒素原子との間に、少なくとも1つのオキシアルキレン基を有することが好ましい。オキシアルキレン基の数は、分子内に1つ以上、好ましくは3～9個、さらに好ましくは4～6個である。オキシアルキレン基の中でもオキシエチレン基（ $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ ）もしくはオキシプロピレン基（ $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}-$ ）もしくは $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ ）が好ましく、さらに好ましくはオキシエチレン基である。

【0210】

尚、フェノキシ基を有するアミン化合物は、フェノキシ基を有する1または2級アミンとハロアルキルエーテルを加熱して反応させた後、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、テトラアルキルアンモニウム等の強塩基の水溶液を添加した後、酢酸エチル、クロロホルム等の有機溶剤で抽出することにより得ることができる。または、1または2級アミンと末端にフェノキシ基を有するハロアルキルエーテルを加熱して反応させた後、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、テトラアルキルアンモニウム等の強塩基の水溶液を添加した後、酢酸エチル、クロロホルム等の有機溶剤で抽出することにより得ることができる。

【0211】

スルホン酸エステル基を有するアミン化合物、スルホン酸エステル基を有するアンモニウム塩化合物に於ける、スルホン酸エステル基としては、アルキルスルホン酸エステル、シクロアルキル基スルホン酸エステル、アリールスルホン酸エステルのいずれであっても良く、アルキルスルホン酸エステルの場合にアルキル基は炭素数1～20、シクロアルキルスルホン酸エステルの場合にシクロアルキル基は炭素数3～20、アリールスルホン酸エステルの場合にアリール基は炭素数6～12が好ましい。アルキルスルホン酸エステル、シクロアルキルスルホン酸エステル、アリールスルホン酸エステルは置換基を有していてもよく、置換基としては、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、カルボキシ基、カルボン酸エステル基、スルホン酸エステル基が好ましい。

10

【0212】

スルホン酸エステル基と窒素原子との間に、少なくとも1つのオキシアルキレン基を有することが好ましい。オキシアルキレン基の数は、分子内に1つ以上、好ましくは3～9個、さらに好ましくは4～6個である。オキシアルキレン基の中でもオキシエチレン基(-CH₂CH₂O-)もしくはオキシプロピレン基(-CH(CH₃)CH₂O-)もしくはオキシエチレン基(-CH₂CH₂CH₂O-)が好ましく、さらに好ましくはオキシエチレン基である。

【0213】

好ましい塩基性化合物としては、グアニジン、アミノピリジン、アミノアルキルピリジン、アミノピロリジン、インダゾール、イミダゾール、ピラゾール、ピラジン、ピリミジン、プリン、イミダゾリン、ピラゾリン、ピペラジン、アミノモルフォリン、アミノアルキルモルフォリン等が挙げられる。これらは置換基を有していてもよく、好ましい置換基としては、アミノ基、アミノアルキル基、アルキルアミノ基、アミノアリール基、アリールアミノ基、アルキル基、アルコキシ基、アシル基、アシロキシ基、アリール基、アリールオキシ基、ニトロ基、水酸基、シアノ基などが挙げられる。

20

【0214】

特に好ましい塩基性化合物として、グアニジン、1,1-ジメチルグアニジン、1,1,3,3-テトラメチルグアニジン、イミダゾール、2-メチルイミダゾール、4-メチルイミダゾール、N-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、4,5-ジフェニルイミダゾール、2,4,5-トリフェニルイミダゾール、2-アミノピリジン、3-アミノピリジン、4-アミノピリジン、2-ジメチルアミノピリジン、4-ジメチルアミノピリジン、2-ジエチルアミノピリジン、2-(アミノメチル)ピリジン、2-アミノ-3-メチルピリジン、2-アミノ-4-メチルピリジン、2-アミノ-5-メチルピリジン、2-アミノ-6-メチルピリジン、3-アミノエチルピリジン、4-アミノエチルピリジン、3-アミノピロリジン、ピペラジン、N-(2-アミノエチル)ピペラジン、N-(2-アミノエチル)ピペリジン、4-アミノ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、4-ピペリジノピペリジン、2-イミノピペリジン、1-(2-アミノエチル)ピロリジン、ピラゾール、3-アミノ-5-メチルピラゾール、5-アミノ-3-メチル-1-p-トリルピラゾール、ピラジン、2-(アミノメチル)-5-メチルピラジン、ピリミジン、2,4-ジアミノピリミジン、4,6-ジヒドロキシピリミジン、2-ピラゾリン、3-ピラゾリン、N-アミノモルフォリン、N-(2-アミノエチル)モルフォリンなどが挙げられるがこれに限定されるものではない。

30

40

【0215】

また、テトラアルキルアンモニウム塩型の含窒素塩基性化合物も用いることができる。これらの中では、特に炭素数1～8のテトラアルキルアンモニウムヒドロキッド(テトラメチルアンモニウムヒドロキッド、テトラエチルアンモニウムヒドロキッド、テトラ-(n-ブチル)アンモニウムヒドロキッド等)が好ましい。これらの含窒素塩基性化合物は、単独であるいは2種以上一緒に用いられる。

【0216】

酸発生剤と塩基性化合物の組成物中の使用割合は、塩基性化合物/酸発生剤(モル比)=0.01～1.0であることが好ましい。即ち、感度、解像度の点からモル比が1.0以下

50

が好ましく、露光後加熱処理までの経時でのレジストパターンの太りによる解像度の低下抑制の点から0.01以上が好ましい。有機塩基性化合物/酸発生剤(モル比)は、より好ましくは0.05~5、更に好ましくは0.1~3である。

【0217】

界面活性剤

本発明のレジスト組成物は、界面活性剤を含有することが好ましく、フッ素系及び/又はシリコン系界面活性剤(フッ素系界面活性剤及びシリコン系界面活性剤、フッ素原子と珪素原子の両方を含有する界面活性剤)のいずれか、あるいは2種以上を含有することがより好ましい。

【0218】

本発明のレジスト組成物がフッ素及び/又はシリコン系界面活性剤とを含有することにより、250nm以下、特に220nm以下の露光光源の使用時に、良好な感度及び解像度で、密着性及び現像欠陥の少ないレジストパターンを与えることが可能となる。

【0219】

これらのフッ素及び/又はシリコン系界面活性剤として、例えば特開昭62-36663号公報、特開昭61-226746号公報、特開昭61-226745号公報、特開昭62-170950号公報、特開昭63-34540号公報、特開平7-230165号公報、特開平8-62834号公報、特開平9-54432号公報、特開平9-5988号公報、特開2002-277862号公報、米国特許第5405720号明細書、同5360692号明細書、同5529881号明細書、同5296330号明細書、同5436098号明細書、同5576143号明細書、同5294511号明細書、同5824451号明細書記載の界面活性剤を挙げることができ、下記市販の界面活性剤をそのまま用いることもできる。

【0220】

使用できる市販の界面活性剤として、例えばエフトップEF301、EF303、(新秋田化成(株)製)、フロラードFC430、431、4430(住友スリーエム(株)製)、メガファックF171、F173、F176、F189、F113、F110、F177、F120、R08(大日本インキ化学工業(株)製)、サーフロンS-382、SC101、102、103、104、105、106(旭硝子(株)製)、トロイゾルS-366(トロイケミカル(株)製)、GF-300、GF-150(東亜合成化学(株)製)、サーフロンS-393(セイミケミカル(株)製)、エフトップEF121、EF122A、EF122B、RF122C、EF125M、EF135M、EF351、352、EF801、EF802、EF601((株)ジェムコ製)、PF636、PF656、PF6320、PF6520(OMNOVA社製)、FTX-204D、208G、218G、230G、204D、208D、212D、218、222D((株)ネオス製)等のフッ素系界面活性剤又はシリコン系界面活性剤を挙げることができる。またポリシロキサンポリマーKP-341(信越化学工業(株)製)もシリコン系界面活性剤として用いることができる。

【0221】

また、界面活性剤としては、上記に示すような公知のもの他に、テロメリゼーション法(テロマー法ともいわれる)もしくはオリゴメリゼーション法(オリゴマー法ともいわれる)により製造されたフルオロ脂肪族化合物から導かれたフルオロ脂肪族基を有する重合体を用いた界面活性剤を用いることが出来る。フルオロ脂肪族化合物は、特開2002-90991号公報に記載された方法によって合成することが出来る。

【0222】

フルオロ脂肪族基を有する重合体としては、フルオロ脂肪族基を有するモノマーと(ポリ(オキシアルキレン))アクリレート及び/又は(ポリ(オキシアルキレン))メタクリレートとの共重合体が好ましく、不規則に分布していても、ブロック共重合していてもよい。また、ポリ(オキシアルキレン)基としては、ポリ(オキシエチレン)基、ポリ(オキシプロピレン)基、ポリ(オキシブチレン)基などが挙げられ、また、ポリ(オキシ

10

20

30

40

50

エチレンとオキシプロピレンとオキシエチレンとのブロック連結体)やポリ(オキシエチレンとオキシプロピレンとのブロック連結体)など同じ鎖長内に異なる鎖長のアルキレンを有するようなユニットでもよい。さらに、フルオロ脂肪族基を有するモノマーと(ポリ(オキシアルキレン))アクリレート(又はメタクリレート)との共重合体は2元共重合体ばかりでなく、異なる2種以上のフルオロ脂肪族基を有するモノマーや、異なる2種以上の(ポリ(オキシアルキレン))アクリレート(又はメタクリレート)などを同時に共重合した3元系以上の共重合体でもよい。

【0223】

例えば、市販の界面活性剤として、メガファックF178、F-470、F-473、F-475、F-476、F-472(大日本インキ化学工業(株)製)を挙げることができる。さらに、 C_6F_{13} 基を有するアクリレート(又はメタクリレート)と(ポリ(オキシアルキレン))アクリレート(又はメタクリレート)との共重合体、 C_6F_{13} 基を有するアクリレート(又はメタクリレート)と(ポリ(オキシエチレン))アクリレート(又はメタクリレート)と(ポリ(オキシプロピレン))アクリレート(又はメタクリレート)との共重合体、 C_8F_{17} 基を有するアクリレート(又はメタクリレート)と(ポリ(オキシアルキレン))アクリレート(又はメタクリレート)との共重合体、 C_8F_{17} 基を有するアクリレート(又はメタクリレート)と(ポリ(オキシエチレン))アクリレート(又はメタクリレート)と(ポリ(オキシプロピレン))アクリレート(又はメタクリレート)との共重合体、などを挙げることができる。

【0224】

また、本発明では、フッ素系及びノ又はシリコン系界面活性剤以外の他の界面活性剤を使用することもできる。具体的には、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンオクチルフェノールエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェノールエーテル等のポリオキシエチレンアルキルアリアルエーテル類、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロックコポリマー類、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタントリオレエート、ソルビタントリステアレート等のソルビタン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタントリオレエート、ポリオキシエチレンソルビタントリステアレート等のポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル類等のノニオン系界面活性剤等を挙げることができる。

【0225】

界面活性剤は、単独で使用してもよいし、また、いくつかの組み合わせで使用してもよい。

【0226】

界面活性剤の使用量は、レジスト組成物の全量(溶剤を除く)に対して、好ましくは0.0001~2質量%、より好ましくは0.001~1質量%である。

【0227】

酸の作用により分解してアルカリ現像液中での溶解度が増大する、分子量3000以下の溶解阻止化合物

酸の作用により分解してアルカリ現像液中での溶解度が増大する、分子量3000以下の溶解阻止化合物(以下、「溶解阻止化合物」ともいう)としては、220nm以下の透過性を低下させないため、Proceeding of SPIE, 2724, 355 (1996)に記載されている酸分解性基を含むコール酸誘導体の様な、酸分解性基を含有する脂環族又は脂肪族化合物が好ましい。酸分解性基、脂環式構造としては、前記脂環炭化水素系酸分解性樹脂のところで説明したものと同様のものが挙げられる。

【0228】

本発明のレジスト組成物をKrFエキシマレーザーで露光するか、或いは電子線で照射

10

20

30

40

50

する場合には、フェノール化合物のフェノール性水酸基を酸分解基で置換した構造を含有するものが好ましい。フェノール化合物としてはフェノール骨格を1～9個含有するものが好ましく、さらに好ましくは2～6個含有するものである。

【0229】

本発明における溶解阻止化合物の分子量は、3000以下であり、好ましくは300～3000、更に好ましくは500～2500である。

【0230】

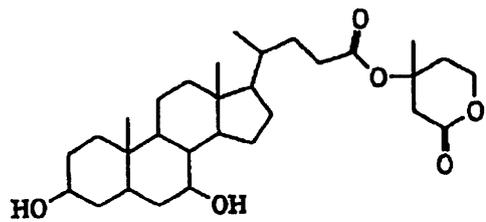
溶解阻止化合物の添加量は、レジスト組成物の固形分に対し、好ましくは3～50質量%であり、より好ましくは5～40質量%である。

【0231】

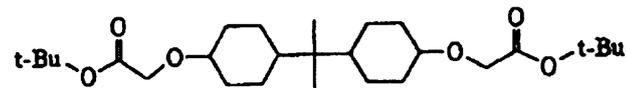
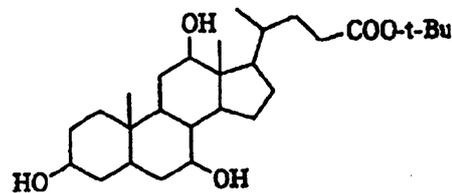
以下に溶解阻止化合物の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されない。

【0232】

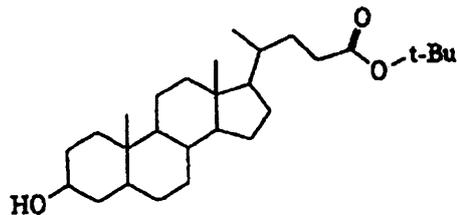
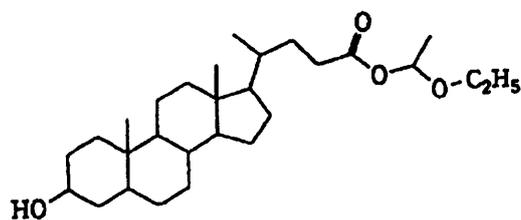
【化42】



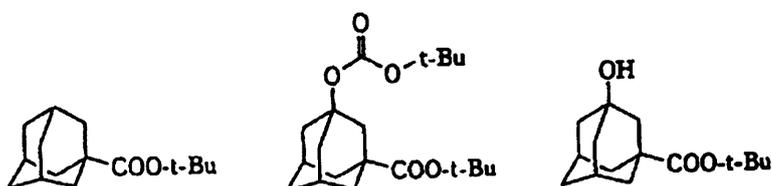
20



30



40



【0233】

50

溶剤

本発明のレジスト組成物は、各成分を所定の溶剤に溶解して用いる。

使用し得る溶剤としては、例えば、エチレンジクロライド、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、2-ヘプタノン、 γ -ブチロラクトン、メチルエチルケトン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、2-メトキシエチルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、トルエン、酢酸エチル、乳酸メチル、乳酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル、ピルピン酸メチル、ピルピン酸エチル、ピルピン酸プロピル、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、テトラヒドロフラン等を挙げることができる。

10

【0234】

本発明において、溶剤としては、単独で用いても混合して用いても良いが、異なる官能基を有する2種以上の溶剤を含有する混合溶剤を用いることが好ましい。異なる官能基を有する混合溶剤としては、構造中に水酸基を有する溶剤と、水酸基を有さない溶剤とを混合した混合溶剤、あるいはエステル構造を有する溶剤とケトン構造を有する溶剤とを混合した混合溶剤を使用することが好ましい。これによりレジスト液保存時のパーティクル発生を軽減することができる。

【0235】

水酸基を有する溶剤としては、例えば、エチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、乳酸エチル等を挙げることができ、これらの内でプロピレングリコールモノメチルエーテル、乳酸エチルがより好ましい。

20

【0236】

水酸基を有さない溶剤としては、例えば、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチルエトキシプロピオネート、2-ヘプタノン、 γ -ブチロラクトン、シクロヘキサノン、酢酸ブチル、N-メチルピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド等を挙げることができ、これらの内で、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチルエトキシプロピオネート、2-ヘプタノン、 γ -ブチロラクトン、シクロヘキサノン、酢酸ブチルがより好ましく、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチルエトキシプロピオネート、2-ヘプタノン、シクロヘキサノンが特に好ましい。

30

【0237】

水酸基を有する溶剤と水酸基を有さない溶剤との混合比(質量)は、通常1/99~99/1、好ましくは10/90~90/10、更に好ましくは20/80~60/40である。水酸基を有さない溶剤を50質量%以上含有する混合溶剤が塗布均一性の点で好ましい。

【0238】

エステル構造を有する溶剤とケトン構造を有する溶剤とを混合した混合溶剤において、ケトン構造を有する溶剤としては、シクロヘキサノン、2-ヘプタノンなどが挙げられ、好ましくはシクロヘキサノンである。エステル構造を有する溶剤としては、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチルエトキシプロピオネート、 γ -ブチロラクトン、酢酸ブチルなどが挙げられ、好ましくはプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートである。

40

エステル構造を有する溶剤とケトン構造を有する溶剤との混合比(質量)は、通常1/99~99/1、好ましくは10/90~90/10、更に好ましくは20/80~60/40である。エステル構造を有する溶剤を50質量%以上含有する混合溶剤が塗布均一性の点で特に好ましい。

【0239】

50

< その他の添加剤 >

本発明のレジスト組成物には、必要に応じてさらに染料、吸光剤、可塑剤、前記フッ素系及び/又はシリコン系界面活性剤以外の界面活性剤及び光増感剤等を含有させることができる。

【 0 2 4 0 】

可塑剤としては、市販されている可塑剤に加え、使用するポリマーと相溶し、膜の軟化点を下げる効果を有する分子量 1 0 0 0 以下の化合物であれば、特に制約無く使用してよい。相溶性の観点で、分子量 7 5 0 以下が好ましく、分子量 5 0 0 以下がより好ましい。常圧の沸点が 3 0 0 以上で、融点が 2 0 以下の化合物が好ましい。具体例としては、フタル酸ジイソブチル、リン酸トリクレジル、トリエチレングリコールジフェニルエーテル、ジエチレングリコールジベンゾエート、トリエチレングリコールジアセテート等を挙げることができる。

10

【 0 2 4 1 】

吸光剤としては、露光波長に吸収を有し、且つ露光により酸を発生しない化合物であれば特に制約なく使用できる。光源波長が 1 9 3 nm の場合、芳香環を含む化合物が好ましい。具体例としては、ベンゼン誘導体、ナフタレン誘導体、アントラセン誘導体、フラン誘導体、チオフェン誘導体、インドール誘導体等を挙げることができる。

【 0 2 4 2 】

本発明のレジスト組成物からなるレジスト膜を、液浸媒体を介して露光する場合には、必要に応じてさらに疎水性樹脂 (HR) を添加することができる。これにより、レジスト膜表層に疎水性樹脂 (HR) が偏在化し、液浸媒体が水の場合、レジスト膜とした際の水に対するレジスト膜表面の後退接触角を向上させ、液浸水追随性を向上させることができる。疎水性樹脂 (HR) としては、表面の後退接触角が添加することにより向上する樹脂であれば何でもよいが、フッ素原子及び珪素原子の少なくともいずれかを有する樹脂であることが好ましい。レジスト膜の後退接触角は 6 0 ° ~ 9 0 ° が好ましく、更に好ましくは 7 0 ° 以上である。添加量は、レジスト膜の後退接触角が前記範囲になるよう適宜調整して使用できるが、レジスト組成物の全固形分を基準として、0 . 1 ~ 1 0 質量%であることが好ましく、より好ましくは 0 . 1 ~ 5 質量%である。疎水性樹脂 (HR) は前述のように界面に遍在するものであるが、界面活性剤とは異なり、必ずしも分子内に親水基を有する必要はなく、極性/非極性物質を均一に混合することに寄与しなくても良い。

20

30

【 0 2 4 3 】

疎水性樹脂 (HR) に於けるフッ素原子又は珪素原子は、樹脂の主鎖中に有していても、側鎖に置換していてもよい。

【 0 2 4 4 】

疎水性樹脂 (HR) は、フッ素原子を有する部分構造として、フッ素原子を有するアルキル基、フッ素原子を有するシクロアルキル基、または、フッ素原子を有するアリール基を有する樹脂であることが好ましい。

フッ素原子を有するアルキル基 (好ましくは炭素数 1 ~ 1 0、より好ましくは炭素数 1 ~ 4) は、少なくとも 1 つの水素原子がフッ素原子で置換された直鎖又は分岐アルキル基であり、さらに他の置換基を有していてもよい。

40

フッ素原子を有するシクロアルキル基は、少なくとも 1 つの水素原子がフッ素原子で置換された単環または多環のシクロアルキル基であり、さらに他の置換基を有していてもよい。

フッ素原子を有するアリール基としては、フェニル基、ナフチル基などのアリール基の少なくとも 1 つの水素原子がフッ素原子で置換されたものが挙げられ、さらに他の置換基を有していてもよい。

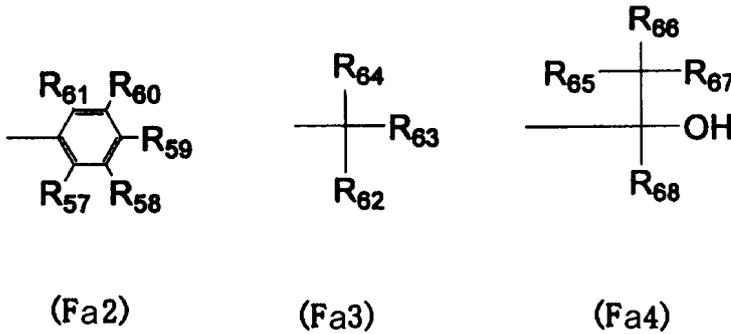
【 0 2 4 5 】

フッ素原子を有するアルキル基、フッ素原子を有するシクロアルキル基、または、フッ素原子を有するアリール基として、好ましくは、下記一般式 (F a 2) ~ (F a 4) で表される基を挙げることができるが、本発明は、これに限定されるものではない。

50

【 0 2 4 6 】

【 化 4 3 】



10

【 0 2 4 7 】

一般式 (F a 2) ~ (F a 4) 中、

$R_{57} \sim R_{68}$ は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子又はアルキル基を表す。但し、 $R_{57} \sim R_{61}$ 、 $R_{62} \sim R_{64}$ および $R_{65} \sim R_{68}$ の内、少なくとも1つは、フッ素原子又は少なくとも1つの水素原子がフッ素原子で置換されたアルキル基（好ましくは炭素数1~4）を表す。 $R_{57} \sim R_{61}$ 及び $R_{65} \sim R_{67}$ は、全てがフッ素原子であることが好ましい。 R_{62} 、 R_{63} 及び R_{68} は、少なくとも1つの水素原子がフッ素原子で置換されたアルキル基（好ましくは炭素数1~4）が好ましく、炭素数1~4のパーフルオロアルキル基であることがさらに好ましい。 R_{62} と R_{63} は、互いに連結して環を形成してもよい。

20

【 0 2 4 8 】

一般式 (F a 2) で表される基の具体例としては、例えば、p-フルオロフェニル基、ペンタフルオロフェニル基、3,5-ジ(トリフルオロメチル)フェニル基等が挙げられる。

一般式 (F a 3) で表される基の具体例としては、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロプロピル基、ペンタフルオロエチル基、ヘプタフルオロブチル基、ヘキサフルオロイソプロピル基、ヘプタフルオロイソプロピル基、ヘキサフルオロ(2-メチル)イソプロピル基、ノナフルオロブチル基、オクタフルオロイソブチル基、ノナフルオロヘキシル基、ノナフルオロ-t-ブチル基、パーフルオロイソペンチル基、パーフルオロオクチル基、パーフルオロ(トリメチル)ヘキシル基、2,2,3,3-テトラフルオロシクロブチル基、パーフルオロシクロヘキシル基などが挙げられる。ヘキサフルオロイソプロピル基、ヘプタフルオロイソプロピル基、ヘキサフルオロ(2-メチル)イソプロピル基、オクタフルオロイソブチル基、ノナフルオロ-t-ブチル基、パーフルオロイソペンチル基が好ましく、ヘキサフルオロイソプロピル基、ヘプタフルオロイソプロピル基が更に好ましい。

30

一般式 (F a 4) で表される基の具体例としては、例えば、 $-C(CF_3)_2OH$ 、 $-C(C_2F_5)_2OH$ 、 $-C(CF_3)(CH_3)OH$ 、 $-CH(CF_3)OH$ 等が挙げられ、 $-C(CF_3)_2OH$ が好ましい。

40

【 0 2 4 9 】

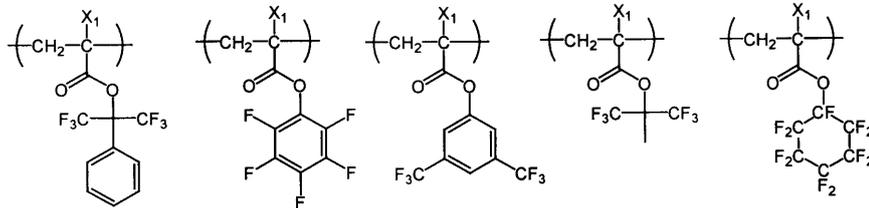
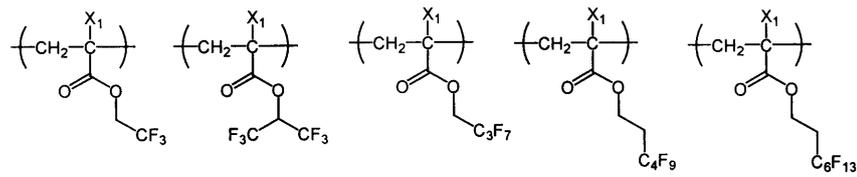
以下、フッ素原子を有する繰り返し単位的具体例を示すが、本発明は、これに限定されるものではない。

具体例中、 X_1 は、水素原子、 $-CH_3$ 、 $-F$ 又は $-CF_3$ を表す。

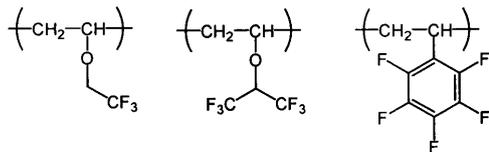
X_2 は、 $-F$ 又は $-CF_3$ を表す。

【 0 2 5 0 】

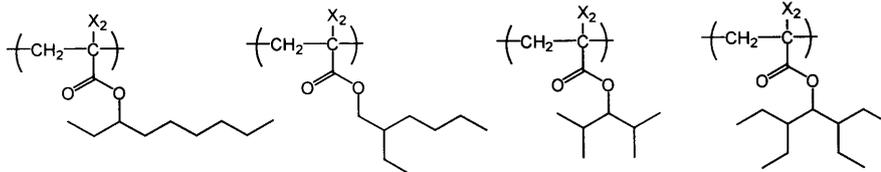
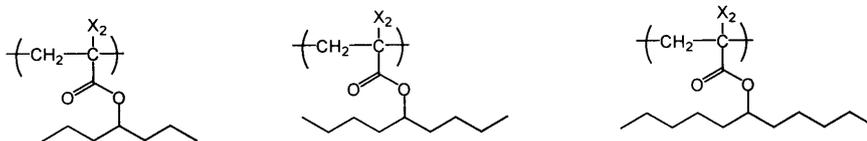
【化 4 4】



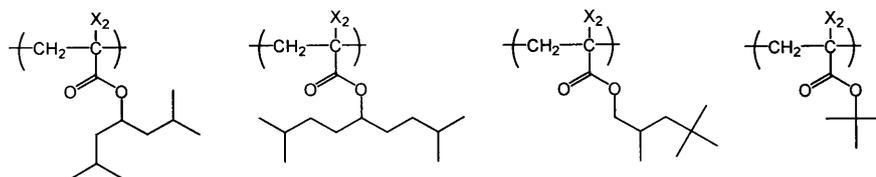
10



20



30



【 0 2 5 1】

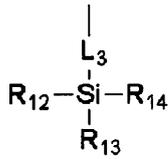
疎水性樹脂（HR）は、珪素原子を有する部分構造として、アルキルシリル構造（好ましくはトリアルキルシリル基）、または環状シロキサン構造を有する樹脂であることが好ましい。

40

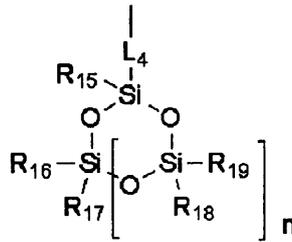
アルキルシリル構造、または環状シロキサン構造としては、具体的には、下記一般式（CS-1）～（CS-3）で表される基などが挙げられる。

【 0 2 5 2】

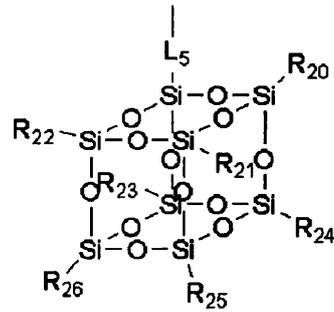
【化 4 5】



(CS-1)



(CS-2)



(CS-3)

10

【 0 2 5 3 】

一般式 (CS-1) ~ (CS-3) に於いて、

$R_{12} \sim R_{26}$ は、各々独立に、直鎖もしくは分岐アルキル基（好ましくは炭素数 1 ~ 20）またはシクロアルキル基（好ましくは炭素数 3 ~ 20）を表す。

$L_3 \sim L_5$ は、単結合又は 2 価の連結基を表す。2 価の連結基としては、アルキレン基、フェニル基、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基、エステル基、アミド基、ウレタン基、またはウレア基よりなる群から選択される単独あるいは 2 つ以上の基の組み合わせを挙げられる。

20

n は、1 ~ 5 の整数を表す。

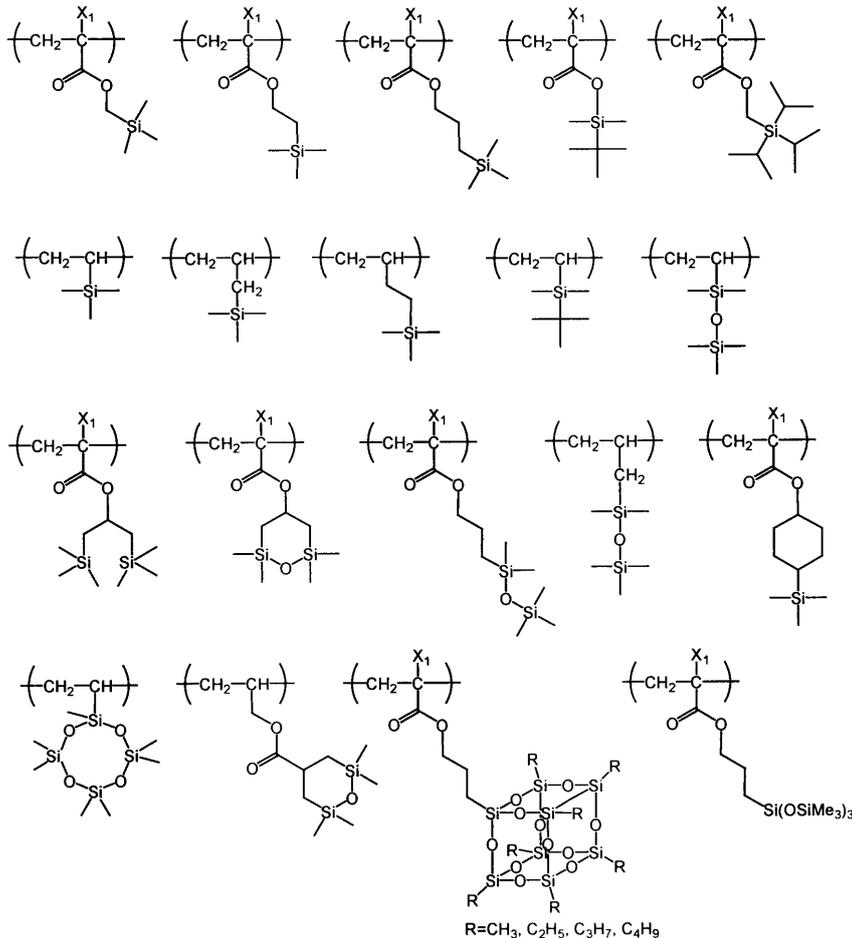
【 0 2 5 4 】

以下、珪素原子を有する繰り返し単位的具体例を挙げるが、本発明は、これに限定されるものではない。

具体例中、 X_1 は、水素原子、 $-CH_3$ 、 $-F$ 又は $-CF_3$ を表す。

【 0 2 5 5 】

【化 4 6】



10

20

30

【 0 2 5 6】

更に、疎水性樹脂（HR）は、下記（x）～（z）の群から選ばれる基を少なくとも1つを有していてもよい。

（x）アルカリ可溶性基、

（y）アルカリ現像液の作用により分解し、アルカリ現像液中での溶解度が增大する基

、

（z）酸の作用により分解する基。

【 0 2 5 7】

（x）アルカリ可溶性基としては、フェノール性水酸基、カルボン酸基、フッ素化アルコール基、スルホン酸基、スルホンアミド基、スルホニルイミド基、（アルキルスルホニル）（アルキルカルボニル）メチレン基、（アルキルスルホニル）（アルキルカルボニル）イミド基、ビス（アルキルカルボニル）メチレン基、ビス（アルキルカルボニル）イミド基、ビス（アルキルスルホニル）メチレン基、ビス（アルキルスルホニル）イミド基、トリス（アルキルカルボニル）メチレン基、トリス（アルキルスルホニル）メチレン基を有する基等が挙げられる。

好ましいアルカリ可溶性基としては、フッ素化アルコール基（好ましくはヘキサフルオロイソプロパノール）、スルホンイミド基、ビス（カルボニル）メチレン基が挙げられる。

【 0 2 5 8】

40

50

アルカリ可溶性基(x)を有する繰り返し単位としては、アクリル酸、メタクリル酸による繰り返し単位のような樹脂の主鎖に直接アルカリ可溶性基が結合している繰り返し単位、あるいは連結基を介して樹脂の主鎖にアルカリ可溶性基が結合している繰り返し単位、さらにはアルカリ可溶性基を有する重合開始剤や連鎖移動剤を重合時に用いてポリマー鎖の末端に導入、のいずれも好ましい。

アルカリ可溶性基(x)を有する繰り返し単位の含有量は、ポリマー中の全繰り返し単位に対し、1～50mol%が好ましく、より好ましくは3～35mol%、更に好ましくは5～20mol%である。

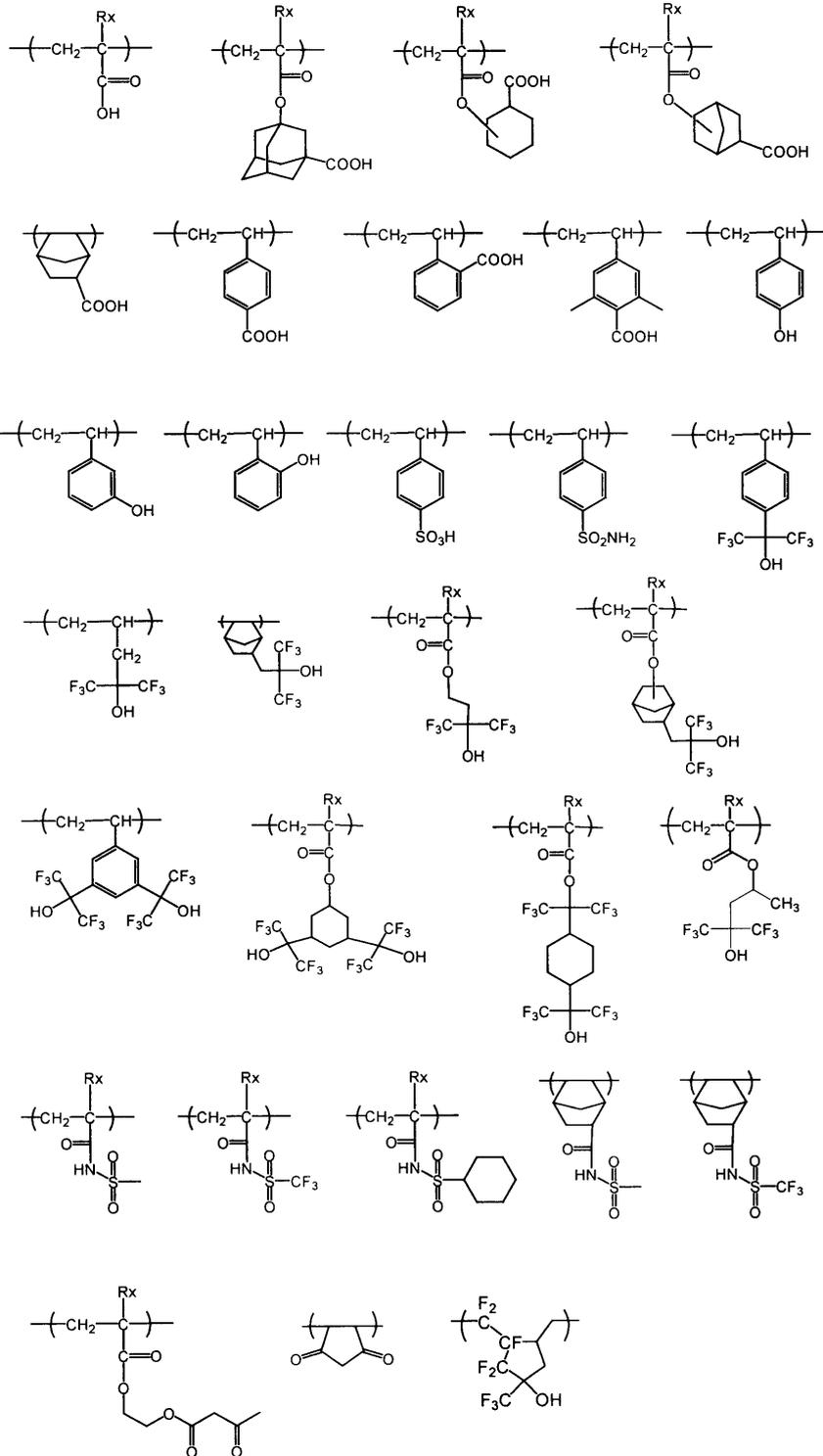
【0259】

アルカリ可溶性基(x)を有する繰り返し単位的具体例を以下に示すが、本発明は、これに限定されるものではない。

【0260】

【化47】

式中R_xはH、CH₃、CF₃、CH₂OHを表す。



10

20

30

40

【0261】

(y) アルカリ現像液の作用により分解し、アルカリ現像液中での溶解度が増大する基としては、例えば、ラクトン構造を有する基、酸無水物、酸イミド基などが挙げられ、好ましくはラクトン基である。

アルカリ現像液の作用により分解し、アルカリ現像液中での溶解度が増大する基 (y)

50

を有する繰り返し単位としては、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステルによる繰り返し単位のように、樹脂の主鎖にアルカリ現像液の作用により分解し、アルカリ現像液中での溶解度が增大する基(y)が結合している繰り返し単位、あるいはアルカリ現像液中での溶解度が增大する基(y)を有する重合開始剤や連鎖移動剤を重合時に用いてポリマー鎖の末端に導入、のいずれも好ましい。

アルカリ現像液中での溶解度が增大する基(y)を有する繰り返し単位の含有量は、ポリマー中の全繰り返し単位に対し、1~40mol%が好ましく、より好ましくは3~30mol%、更に好ましくは5~15mol%である。

【0262】

アルカリ現像液中での溶解度が增大する基(y)を有する繰り返し単位的具体例としては、(B)成分の樹脂で挙げたラクトン構造を有する繰り返し単位と同様のものを挙げる
ことができる。

10

【0263】

疎水性樹脂(HR)に於ける、酸の作用により分解する基(z)を有する繰り返し単位は、(A)成分の樹脂で挙げた酸分解性基を有する繰り返し単位と同様のものが挙げられる。疎水性樹脂(HR)に於ける、酸の作用により分解する基(z)を有する繰り返し単位の含有量は、ポリマー中の全繰り返し単位に対し、1~80mol%が好ましく、より好ましくは10~80mol%、更に好ましくは20~60mol%である。

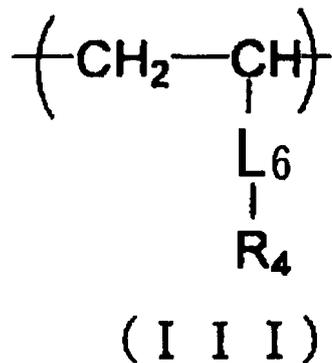
【0264】

疎水性樹脂(HR)は、更に、下記一般式(III)で表される繰り返し単位を有して
いてもよい。

20

【0265】

【化48】



30

【0266】

一般式(III)に於いて、

R₄は、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、シクロアルケニル基を有する
基を表す。

40

L₆は、単結合又は2価の連結基を表す。

【0267】

一般式(III)に於ける、R₄のアルキル基は、炭素数3~20の直鎖若しくは分岐
状アルキル基が好ましい。

シクロアルキル基は、炭素数3~20のシクロアルキル基が好ましい。

アルケニル基は、炭素数3~20のアルケニル基が好ましい。

シクロアルケニル基は、炭素数3~20のシクロアルケニル基が好ましい。

L₆の2価の連結基は、アルキレン基(好ましくは炭素数1~5)、オキシ基が好まし
い。

50

【0268】

疎水性樹脂（HR）がフッ素原子を有する場合、フッ素原子の含有量は、疎水性樹脂（HR）の分子量に対し、5～80質量%であることが好ましく、10～80質量%であることがより好ましい。また、フッ素原子を含む繰り返し単位が、疎水性樹脂（HR）中10～100質量%であることが好ましく、30～100質量%であることがより好ましい。

疎水性樹脂（HR）が珪素原子を有する場合、珪素原子の含有量は、疎水性樹脂（HR）の分子量に対し、2～50質量%であることが好ましく、2～30質量%であることがより好ましい。また、珪素原子を含む繰り返し単位は、疎水性樹脂（HR）中10～100質量%であることが好ましく、20～100質量%であることがより好ましい。

10

【0269】

疎水性樹脂（HR）の標準ポリスチレン換算の重量平均分子量は、好ましくは1,000～100,000で、より好ましくは1,000～50,000、更により好ましくは2,000～15,000である。

【0270】

疎水性樹脂（HR）は、（A）成分の樹脂同様、金属等の不純物が少ないのは当然のことながら、残留単量体やオリゴマー成分が0～10質量%であることが好ましく、より好ましくは0～5質量%、0～1質量%が更により好ましい。それにより、液中異物や感度等の経時変化のないレジストが得られる。また、解像度、レジスト形状、レジストパターンの側壁、ラフネスなどの点から、分子量分布（ M_w/M_n 、分散度ともいう）は、1～5の範囲が好ましく、より好ましくは1～3、さらに好ましくは1～2の範囲である。

20

【0271】

疎水性樹脂（HR）は、各種市販品を利用することもできるし、常法に従って（例えばラジカル重合）合成することができる。例えば、一般的合成方法としては、モノマー種および開始剤を溶剤に溶解させ、加熱することにより重合を行う一括重合法、加熱溶剤にモノマー種と開始剤の溶液を1～10時間かけて滴下して加える滴下重合法などが挙げられ、滴下重合法が好ましい。反応溶媒としては、例えばテトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、ジイソプロピルエーテルなどのエーテル類やメチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンのようなケトン類、酢酸エチルのようなエステル溶媒、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドなどのアミド溶剤、さらには後述のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、シクロヘキサノンのような本発明の組成物を溶解する溶媒が挙げられる。より好ましくは本発明のポジ型レジスト組成物に用いられる溶剤と同一の溶剤を用いて重合することが好ましい。これにより保存時のパーティクルの発生が抑制できる。

30

【0272】

重合反応は窒素やアルゴンなど不活性ガス雰囲気下で行われることが好ましい。重合開始剤としては市販のラジカル開始剤（アゾ系開始剤、パーオキサイドなど）を用いて重合を開始させる。ラジカル開始剤としてはアゾ系開始剤が好ましく、エステル基、シアノ基、カルボキシル基を有するアゾ系開始剤が好ましい。好ましい開始剤としては、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスジメチルバレロニトリル、ジメチル2,2'-アゾビス（2-メチルプロピオネート）などが挙げられる。反応の濃度は5～50質量%であり、好ましくは30～50質量%である。反応温度は、通常10～150であり、好ましくは30～120、さらに好ましくは60～100である。

40

【0273】

反応終了後、室温まで放冷し、精製する。精製は、水洗や適切な溶媒を組み合わせることにより残留単量体やオリゴマー成分を除去する液々抽出法、特定の分子量以下のものみを抽出除去する限外ろ過等の溶液状態での精製方法や、樹脂溶液を貧溶媒へ滴下することで樹脂を貧溶媒中に凝固させることにより残留単量体等を除去する再沈澱法や別した樹脂スラリーを貧溶媒で洗浄する等の固体状態での精製方法等の通常の方法を適用できる。たとえば、上記樹脂が難溶あるいは不溶の溶媒（貧溶媒）を、該反応溶液の10倍以下

50

の体積量、好ましくは10～5倍の体積量で、接触させることにより樹脂を固体として析出させる。

【0274】

ポリマー溶液からの沈殿又は再沈殿操作の際に用いる溶媒（沈殿又は再沈殿溶媒）としては、該ポリマーの貧溶媒であればよく、ポリマーの種類に応じて、炭化水素、ハロゲン化炭化水素、ニトロ化合物、エーテル、ケトン、エステル、カーボネート、アルコール、カルボン酸、水、これらの溶媒を含む混合溶媒等の中から適宜選択して使用できる。これらの中でも、沈殿又は再沈殿溶媒として、少なくともアルコール（特に、メタノールなど）または水を含む溶媒が好ましい。

【0275】

沈殿又は再沈殿溶媒の使用量は、効率や収率等を考慮して適宜選択できるが、一般には、ポリマー溶液100質量部に対して、100～10000質量部、好ましくは200～2000質量部、さらに好ましくは300～1000質量部である。

【0276】

沈殿又は再沈殿する際の温度としては、効率や操作性を考慮して適宜選択できるが、通常0～50程度、好ましくは室温付近（例えば20～35程度）である。沈殿又は再沈殿操作は、攪拌槽などの慣用の混合容器を用い、バッチ式、連続式等の公知の方法により行うことができる。

【0277】

沈殿又は再沈殿したポリマーは、通常、濾過、遠心分離等の慣用の固液分離に付し、乾燥して使用に供される。濾過は、耐溶剤性の濾材を用い、好ましくは加圧下で行われる。乾燥は、常圧又は減圧下（好ましくは減圧下）、30～100程度、好ましくは30～50程度の温度で行われる。

【0278】

尚、一度、樹脂を析出させて、分離した後に、再び溶媒に溶解させ、該樹脂が難溶あるいは不溶の溶媒と接触させてもよい。即ち、上記ラジカル重合反応終了後、該ポリマーが難溶あるいは不溶の溶媒を接触させ、樹脂を析出させ（工程a）、樹脂を溶液から分離し（工程b）、改めて溶媒に溶解させ樹脂溶液Aを調製（工程c）、その後、該樹脂溶液Aに、該樹脂が難溶あるいは不溶の溶媒を、樹脂溶液Aの10倍未満の体積量（好ましくは5倍以下の体積量）で、接触させることにより樹脂固体を析出させ（工程d）、析出した樹脂を分離する（工程e）ことを含む方法でもよい。

【0279】

以下に疎水性樹脂（HR）の具体例を示す。また、下記表1に、各樹脂における繰り返し単位のモル比（各繰り返し単位と左から順に対応）、重量平均分子量、分散度を示す。

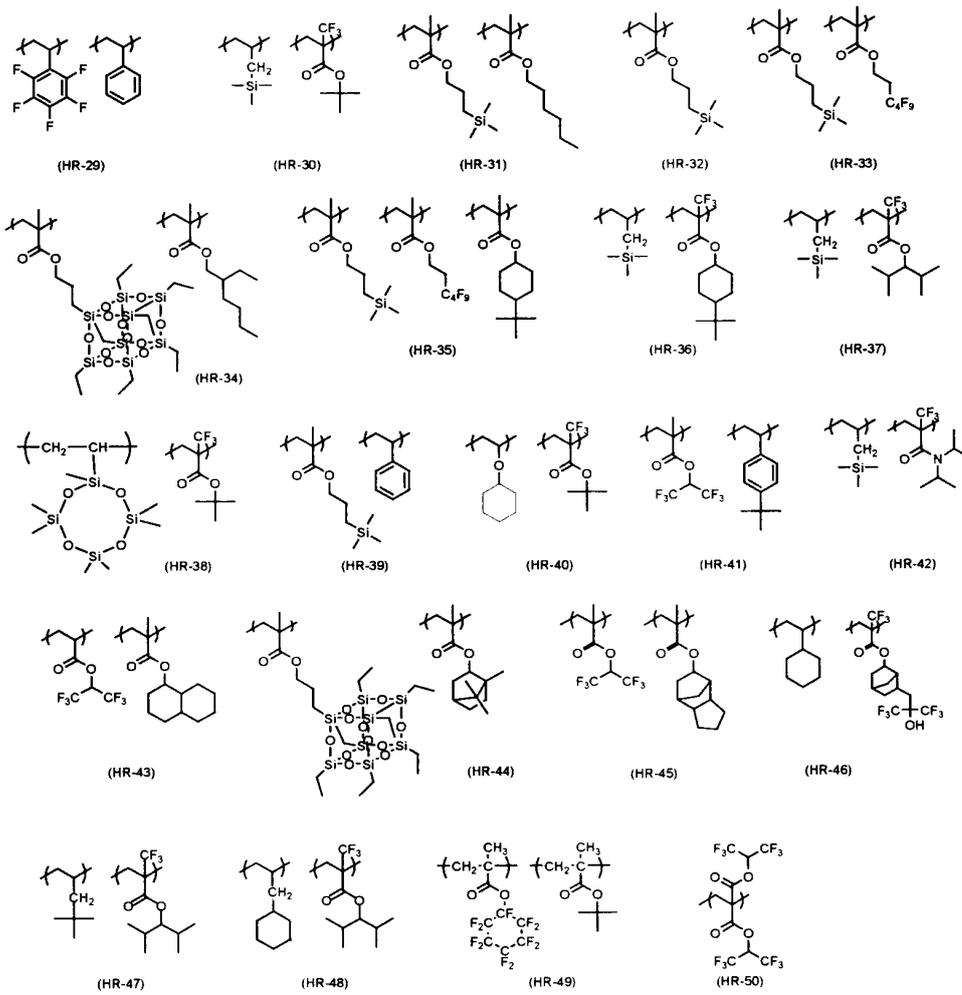
【0280】

10

20

30

【化 5 0】



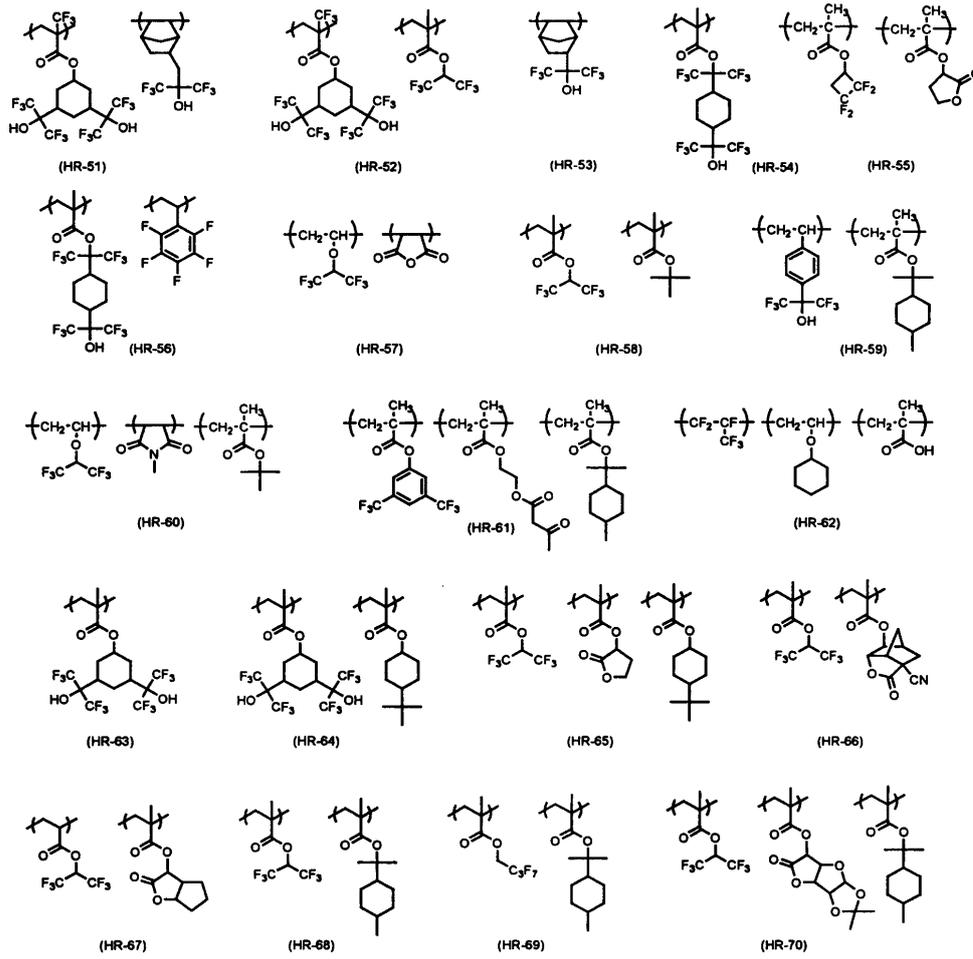
10

20

30

【 0 2 8 2 】

【化 5 1】



10

20

30

【 0 2 8 3 】

【表 1】

樹脂	組成	Mw	Mw/Mn	樹脂	組成	Mw	Mw/Mn
HR-1	50/50	8800	2.1	HR-51	60/40	8800	1.5
HR-2	50/50	5200	1.8	HR-52	68/32	11000	1.7
HR-3	50/50	4800	1.9	HR-53	100	8000	1.4
HR-4	50/50	5300	1.9	HR-54	100	8500	1.4
HR-5	50/50	6200	1.9	HR-55	80/20	13000	2.1
HR-6	100	12000	2.0	HR-56	70/30	18000	2.3
HR-7	50/50	5800	1.9	HR-57	50/50	5200	1.9
HR-8	50/50	6300	1.9	HR-58	50/50	10200	2.2
HR-9	100	5500	2.0	HR-59	60/40	7200	2.2
HR-10	50/50	7500	1.9	HR-60	32/32/36	5600	2.0
HR-11	70/30	10200	2.2	HR-61	30/30/40	9600	1.6
HR-12	40/60	15000	2.2	HR-62	40/40/20	12000	2.0
HR-13	40/60	13000	2.2	HR-63	100	6800	1.6
HR-14	80/20	11000	2.2	HR-64	50/50	7900	1.9
HR-15	60/40	9800	2.2	HR-65	40/30/30	5600	2.1
HR-16	50/50	8000	2.2	HR-66	50/50	6800	1.7
HR-17	50/50	7600	2.0	HR-67	50/50	5900	1.6
HR-18	50/50	12000	2.0	HR-68	49/51	6200	1.8
HR-19	20/80	6500	1.8	HR-69	50/50	8000	1.9
HR-20	100	6500	1.2	HR-70	30/40/30	9600	2.3
HR-21	100	6000	1.6	HR-71	30/40/30	9200	2.0
HR-22	100	2000	1.6	HR-72	40/29/31	3200	2.1
HR-23	50/50	6000	1.7	HR-73	90/10	6500	2.2
HR-24	50/50	8800	1.9	HR-74	50/50	7900	1.9
HR-25	50/50	7800	2.0	HR-75	20/30/50	10800	1.6
HR-26	50/50	8000	2.0	HR-76	50/50	2200	1.9
HR-27	80/20	8000	1.8	HR-77	50/50	5900	2.1
HR-28	30/70	7000	1.7	HR-78	40/20/30/10	14000	2.2
HR-29	50/50	6500	1.6	HR-79	50/50	5500	1.8
HR-30	50/50	6500	1.6	HR-80	50/50	10600	1.9
HR-31	50/50	9000	1.8	HR-81	50/50	8600	2.3
HR-32	100	10000	1.6	HR-82	100	15000	2.1
HR-33	70/30	8000	2.0	HR-83	100	6900	2.5
HR-34	10/90	8000	1.8	HR-84	50/50	9900	2.3
HR-35	30/30/40	9000	2.0				
HR-36	50/50	6000	1.4				
HR-37	50/50	5500	1.5				
HR-38	50/50	4800	1.8				
HR-39	60/40	5200	1.8				
HR-40	50/50	8000	1.5				
HR-41	20/80	7500	1.8				
HR-42	50/50	6200	1.6				
HR-43	60/40	16000	1.8				
HR-44	80/20	10200	1.8				
HR-45	50/50	12000	2.6				
HR-46	50/50	10900	1.9				
HR-47	50/50	6000	1.4				
HR-48	50/50	4500	1.4				
HR-49	50/50	6900	1.9				
HR-50	100	2300	2.6				

10

20

30

40

【0285】

本発明のレジスト組成物は、上記の成分を所定の有機溶剤、好ましくは前記混合溶剤に溶解し、フィルター濾過した後、次のように所定の支持体上に塗布して用いる。フィルター濾過に用いるフィルターは0.1ミクロン以下、より好ましくは0.05ミクロン以下

50

、更に好ましくは0.03ミクロン以下のポリテトラフルオロエチレン製、ポリエチレン製、ナイロン製のものが好ましい。

【0286】

例えば、レジスト組成物を精密集積回路素子の製造に使用されるような基板（例：シリコン/二酸化シリコン被覆）上にスピナー、コーター等の適当な塗布方法により任意の厚み（通常50～500nm）で塗布する。塗布後、スピンまたはベークにより乾燥し、レジスト膜を形成する。ベーク温度は適宜設定できるが、通常60～150℃であり、このましくは90～130℃である。

【0287】

ついでパターン形成のためマスクなどを通し、露光する。

露光量は適宜設定できるが、通常1～100mJ/cm²である。露光後、好ましくはスピンまたはノックベークを行い、現像、リンスを行い、パターンを得る。

【0288】

活性光線又は放射線の照射時に感光性膜とレンズの間に空気よりも屈折率の高い液体（液浸媒体）を満たして露光（液浸露光）を行ってもよい。これにより解像性を高めることができる。用いる液浸媒体としては空気よりも屈折率の高い液体であればいずれのものでも用いることができるが好ましくは純水である。

【0289】

本発明のレジスト組成物によるレジスト膜と液浸液との間には、レジスト膜を直接、液浸液に接触させないために、液浸液難溶性膜（以下、「トップコート」ともいう）を設けてもよい。トップコートに必要な機能としては、レジスト上層部への塗布適正、放射線、特に193nmに対する透明性、液浸液難溶性である。トップコートは、レジストと混合せず、さらにレジスト上層に均一に塗布できることが好ましい。

トップコートは、193nm透明性という観点からは、芳香族を豊富に含有しないポリマーが好ましく、具体的には、炭化水素ポリマー、アクリル酸エステルポリマー、ポリメタクリル酸、ポリアクリル酸、ポリビニルエーテル、シリコン含有ポリマー、フッ素含有ポリマーなどが挙げられる。前述の疎水性樹脂（HR）はトップコートとしても好適なものである。トップコートから液浸液へ不純物が溶出すると光学レンズを汚染するという観点からは、トップコートに含まれるポリマーの残留モノマー成分は少ない方が好ましい。

【0290】

トップコートを剥離する際は、現像液を使用してもよいし、別途剥離剤を使用してもよい。剥離剤としては、レジスト膜への浸透が小さい溶剤が好ましい。剥離工程がレジスト膜の現像処理工程と同時にできるという点では、アルカリ現像液により剥離できることが好ましい。アルカリ現像液で剥離するという観点からは、トップコートは酸性が好ましいが、レジスト膜との非インターミクス性の観点から、中性であってもアルカリ性であってもよい。

トップコートと液浸液との間には屈折率の差がない方が、解像力が向上する。ArFエキシマレーザー（波長：193nm）において、液浸液として水を用いる場合には、ArF液浸露光用トップコートは、液浸液の屈折率に近いことが好ましい。屈折率を液浸液に近くするという観点からは、トップコート中にフッ素原子を有することが好ましい。また、透明性・屈折率の観点から薄膜の方が好ましい。

【0291】

トップコートは、レジスト膜と混合せず、さらに液浸液とも混合しないことが好ましい。この観点から、液浸液が水の場合には、トップコートに使用される溶剤は、レジスト組成物に使用される溶媒に難溶で、かつ非水溶性の媒体であることが好ましい。さらに、液浸液が有機溶剤である場合には、トップコートは水溶性であっても非水溶性であってもよい。

【0292】

活性光線又は放射線としては、赤外光、可視光、紫外光、遠紫外光、X線、電子線等を挙げることができるが、好ましくは250nm以下、より好ましくは220nm以下の波

10

20

30

40

50

長の遠紫外光、具体的には、KrFエキシマレーザー(248nm)、ArFエキシマレーザー(193nm)、F₂エキシマレーザー(157nm)、X線、電子ビーム等であり、ArFエキシマレーザー、F₂エキシマレーザー、EUV(13nm)、電子ビームが好ましい。

【0293】

レジスト膜を形成する前に、基板上に予め反射防止膜を塗設してもよい。

反射防止膜としては、チタン、二酸化チタン、窒化チタン、酸化クロム、カーボン、アモルファスシリコン等の無機膜型と、吸光剤とポリマー材料からなる有機膜型のいずれも用いることができる。また、有機反射防止膜として、プリューワーサイエンス社製のDUV30シリーズや、DUV-40シリーズ、シプレー社製のAR-2、AR-3、AR-5等の市販の有機反射防止膜を使用することもできる。

10

【0294】

現像工程では、アルカリ現像液を次のように用いる。レジスト組成物のアルカリ現像液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水等の無機アルカリ類、エチルアミン、n-プロピルアミン等の第一アミン類、ジエチルアミン、ジ-n-ブチルアミン等の第二アミン類、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第三アミン類、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン類、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド等の第四級アンモニウム塩、ピロール、ピヘリジン等の環状アミン類等のアルカリ性水溶液を使用することができる。

20

さらに、上記アルカリ現像液にアルコール類、界面活性剤を適量添加して使用することもできる。

アルカリ現像液のアルカリ濃度は、通常0.1~20質量%である。

アルカリ現像液のpHは、通常10.0~15.0である。

【0295】

本発明のレジスト組成物は、多層レジストプロセス(特に3層レジストプロセス)に適用してもよい。多層レジスト法は、以下のプロセスを含むものである。

(a) 被加工基板上有機材料からなる下層レジスト層を形成する。

(b) 下層レジスト層上に中間層及び放射線照射で架橋もしくは分解する有機材料からなる上層レジスト層を順次積層する。

30

(c) 該上層レジスト層に所定のパターンを形成後、中間層、下層及び基板を順次エッチングする。

中間層としては、一般にオルガノポリシロキサン(シリコーン樹脂)あるいはSiO₂塗布液(SOG)が用いられる。下層レジストとしては、適当な有機高分子膜が用いられるが、各種公知のフォトリソレジストを使用してもよい。たとえば、フジフィルムアーチ社製FHシリーズ、FHiシリーズ或いは住友化学社製PFIシリーズの各シリーズを例示することができる。

下層レジスト層の膜厚は、0.1~4.0μmであることが好ましく、より好ましくは0.2~2.0μmであり、特に好ましくは0.25~1.5μmである。0.1μm以上とすることは、反射防止や耐ドライエッチング性の観点で好ましく、4.0μm以下とすることはアスペクト比や、形成した微細パターンのパターン倒れの観点で好ましい。

40

【実施例】

【0296】

以下、本発明を実施例によって更に具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

【0297】

合成例1(樹脂(P-1)の合成)

窒素気流下、シクロヘキサノン5.6gを3つ口フラスコに入れ、80℃に加熱した。これに、下記モノマー(1-1)11.11g(50.0mmol)、モノマー(1-2)11.22g(50.0mmol)、重合開始剤V-60(アゾビスイソブチロニトリ

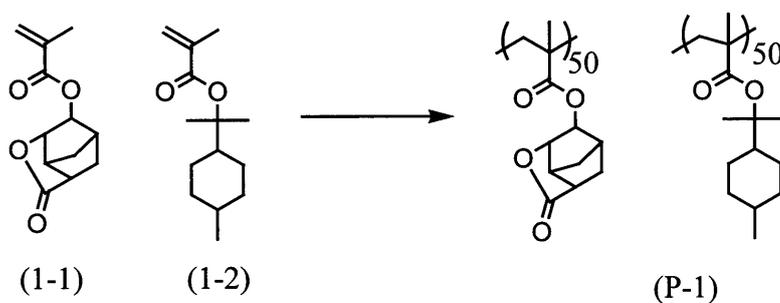
50

ル、和光純薬製) 0.42 g (2.56 mmol)、連鎖移動剤 (I-1) 0.78 g (2.56 mmol) をシクロヘキサノン 106 g を溶解させた溶液を 6 時間かけて滴下した。滴下終了後、さらに 80 で 2 時間反応させた。この溶液に、重合開始剤 V-60 (和光純薬製) 3.28 g (20 mmol) をシクロヘキサノン 20 mL に溶解させた溶液を 80 で 4 時間かけて滴下し、さらに 2 時間加熱した。反応液を放冷後メタノール 900 mL / 酢酸エチル 100 mL の混合液に 20 分かけて滴下し、析出した粉体をろ取、乾燥すると、樹脂 (P-1) が 19.3 g 得られた。得られた樹脂の重量平均分子量は標準ポリスチレン換算で 6,000、分散度 (Mw/Mn) は 1.19 であった。

【0298】

【化53】

10



20

【0299】

樹脂 (P-2) ~ (P-27) を、下記表 2 に示す条件に従い、合成例 1 と同様の手法を用いて合成した。なお、樹脂 (P-2) ~ (P-27) が有する連鎖移動剤の残基は、重合時に用いた開始剤を用いて除去操作を行った。

また、リビングラジカル重合を用いない場合も、連鎖移動剤を使用しない以外は、上記と同様の方法で、対応する樹脂を合成した。

【0300】

30

【表 2】

	樹脂番号	樹脂構造	連鎖移動剤	重量平均分子量	分散度
合成例 1	P-1	RA-1	I-1	6000	1.19
合成例 2	P-2	RA-1	I-1	10000	1.19
合成例 3	P-3	RA-1	I-2	10000	1.21
合成例 4	P-4	RA-1	I-100	10000	1.43
合成例 5	P-5	RA-1	なし	10000	1.89
合成例 6	P-6	RA-2	I-100	6000	1.32
合成例 7	P-7	RA-2	I-1	10000	1.19
合成例 8	P-8	RA-2	I-1	18000	1.19
合成例 9	P-9	RA-2	I-2	6000	1.21
合成例 10	P-10	RA-2	I-100	6000	1.42
合成例 11	P-11	RA-2	なし	6000	1.75
合成例 12	P-12	RA-3	I-1	6000	1.22
合成例 13	P-13	RA-3	I-3	15000	1.21
合成例 14	P-14	RA-3	I-101	6000	1.43
合成例 15	P-15	RA-3	なし	6000	1.84
合成例 16	P-16	RA-4	I-1	6000	1.19
合成例 17	P-17	RA-4	I-1	18000	1.19
合成例 18	P-18	RA-5	I-1	18000	1.19
合成例 19	P-19	RA-6	I-3	8000	1.21
合成例 20	P-20	RA-7	I-10	15000	1.21
合成例 21	P-21	RA-8	I-1	5000	1.19
合成例 22	P-22	RA-8	I-1	15000	1.19
合成例 23	P-23	RA-9	I-1	15000	1.19
合成例 24	P-24	RA-10	I-5	4000	1.22
合成例 25	P-25	RA-10	I-5	15000	1.22
合成例 26	P-26	RA-11	I-13	8000	1.23
合成例 27	P-27	RA-12	I-15	8000	1.23

10

20

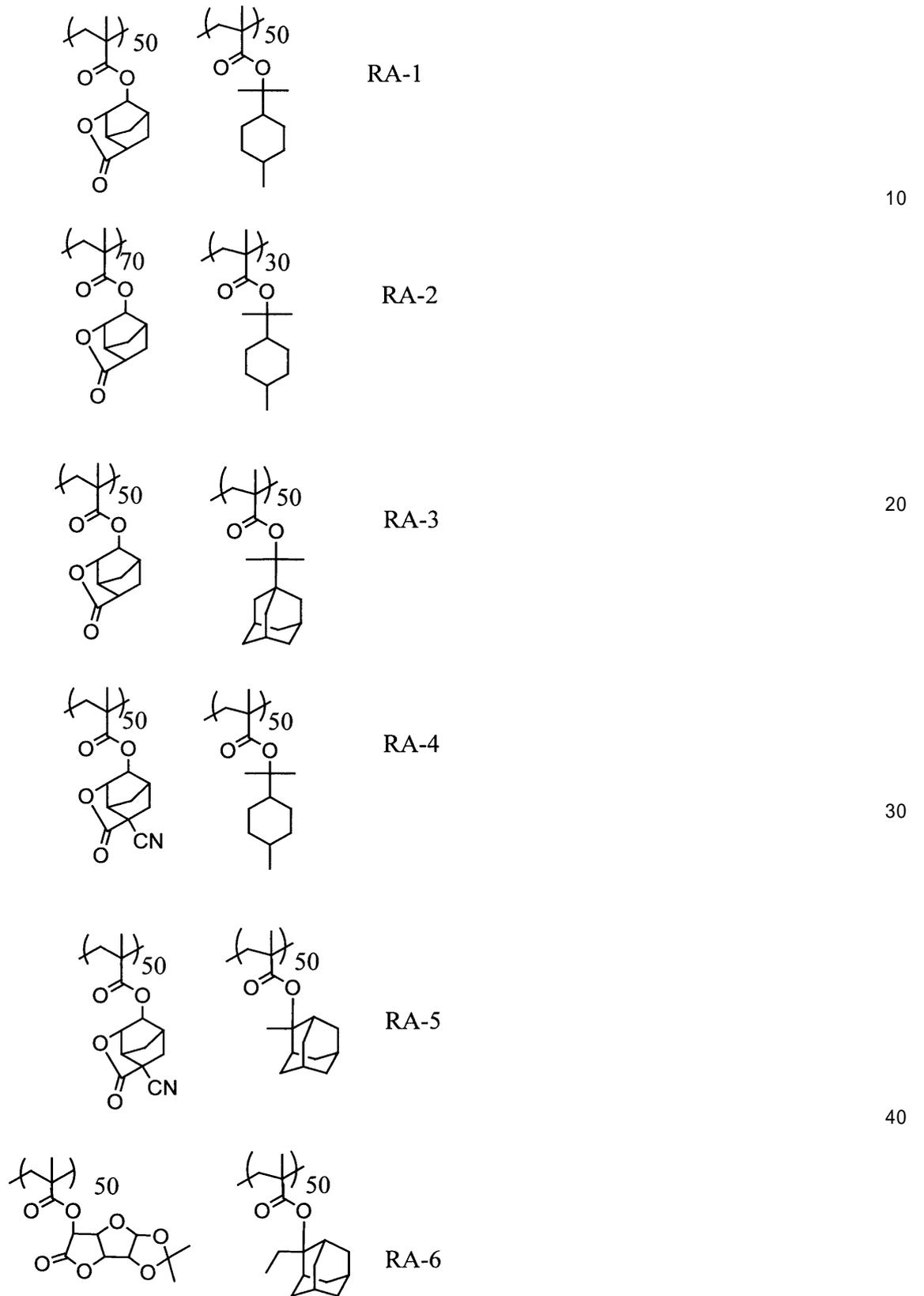
30

【 0 3 0 1 】

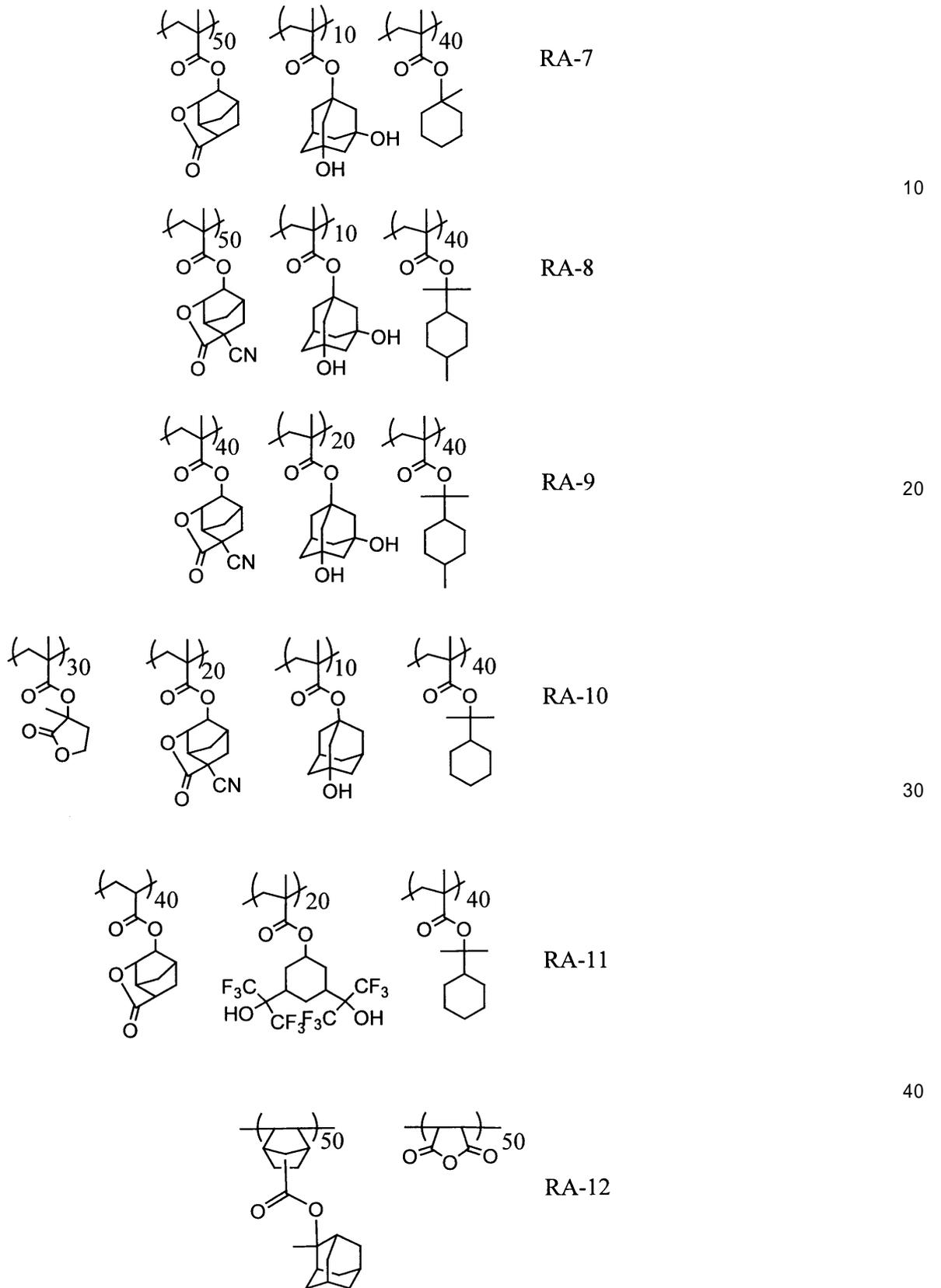
以下、表 2 中の樹脂構造 (R A - 1) ~ (R A - 1 2) を示す。

【 0 3 0 2 】

【化 5 4】



【化 5 5】

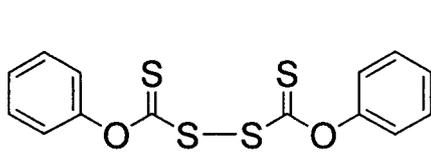


【 0 3 0 4 】

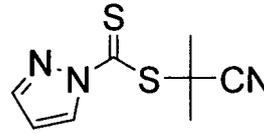
以下に、表2で略号表記した、連鎖移動剤(I-100)及び(I-101)の構造を示す。

【0305】

【化56】



(I-100)



(I-101)

10

【0306】

実施例1~25及び比較例1~2

<レジスト調製>

下記表3に示す成分を溶剤に溶解させ固形分濃度5.5質量%の溶液を調製し、これを0.1ミクロンのポアサイズを有するポリエチレンフィルターでろ過してポジ型レジスト溶液を調製した。調製したポジ型レジスト溶液を下記の方法で評価し、結果を表3に示した。なお、以下に示す実施例4、10、16、及び35は、それぞれ、参考例である。

20

【0307】

<レジスト評価>

シリコンウエハー上に有機反射防止膜としてBrewer Science製ARC-29A(78nm)を塗布した基板上にポジ型レジスト溶液を塗布、120、60秒ベークして0.16μmの膜厚で塗設した。このレジスト膜に対し、マスクを通してArFエキシマレーザーキャナ(ASML社製PAS5500/1100 NA=0.75)で露光し、露光後直ちに120、60秒間ホットプレート上で加熱(PEB)した。さらに2.38質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で23で60秒間現像し、30秒間純水にてリンスした後、乾燥し、レジストラインパターンを得た。

30

〔ラインエッジラフネス〕

90nm(ライン/スペース=1/1)のパターンを測長SEM((株)日立製作所S-9260)により観察し、ラインパターンの長手方向のエッジが5μmの範囲について、エッジのあるべき基準線からの距離を32ポイント測定し、標準偏差を求め、3を算出した。表3には同様の操作をマスクパターン上の20ポイントで行い、平均化した値を示した。値が小さいほど良好な性能であることを示す。

〔パターン倒れ〕

90nmのラインアンドスペース1:1のマスクパターンを再現する露光量を最適露光量とし、最適露光量からさらに露光量を増大させて形成されるラインパターンの線幅を細らせた際に、パターンが倒れずに解像する線幅をもって定義した。値が小さいほど、より微細なパターンが倒れずに解像することを表し、パターン倒れが発生しにくく、解像力が高いことを示す。

40

〔露光ラチチュード(EL)〕

線幅90nmのラインアンドスペースのマスクパターンを再現する露光量を最適露光量とし、露光量を変化させた際にパターンサイズが90nm±10%を許容する露光量幅を求め、この値を最適露光量で割って百分率表示した。値が大きいくほど露光量変化による性能変化が小さく、露光ラチチュード(EL)が良好である。

〔デフォーカス余裕度(DOF)〕

50

線幅 90 nm のラインアンドスペースのマスクパターンを再現する露光量、フォーカスをそれぞれ最適露光量、最適フォーカスとし、露光量を最適露光量としたまま、フォーカスを変化（デフォーカス）させた際に、パターンサイズが $90 \text{ nm} \pm 10\%$ を許容するフォーカスの幅を求めた。値が大きいほどフォーカス変化による性能変化が小さく、デフォーカス余裕度（DOF）が良好である。

【 0 3 0 8 】

【表 3】

実施例	樹脂-1		樹脂-2		誘発剤-1		誘発剤-2		塩基性化合物-1		塩基性化合物-2		界面活性剤		溶剤		性能評価結果			
	樹脂番号	質量部	樹脂番号	質量部	化合物番号	質量部	化合物番号	質量部	化合物番号	質量部	化合物番号	質量部	化合物番号	質量部	化合物番号	質量部	化合物番号	LWR [nm]	バタ-個孔 [nm]	EL [%]
1	P-1	47.2	P-2	47.2	z6	5			N-8	0.4			W-4	0.1	SL-1	SL-4	10.1	62	11	0.6
2	P-1	47.2	P-3	47.2	z6	5			N-8	0.4			W-4	0.1	SL-1	SL-4	11.1	70	11.1	0.6
3	P-1	47.2	P-4	47.2	z6	5			N-8	0.4			W-4	0.1	SL-1	SL-4	11.9	74	11.8	0.6
4	P-1	47.2	P-5	47.2	z6	5			N-1	0.2			W-1	0.1	SL-1	SL-4	12.9	70	11.8	0.6
5	P-1	47.2	P-6	47.2	z62	5			N-1	0.2	N-2	0.2	W-1	0.1	SL-1	SL-5	9.7	65	11.2	0.6
6	P-1	47.2	P-7	47.2	z62	5			N-1	0.2	N-2	0.2	W-1	0.1	SL-1	SL-5	9.5	65	11.3	0.6
7	P-1	47.2	P-8	47.2	z62	5			N-1	0.2	N-2	0.2	W-1	0.1	SL-1	SL-5	9.1	62	11.9	0.6
8	P-1	47.2	P-9	47.2	z62	5			N-1	0.2	N-2	0.2	W-1	0.1	SL-1	SL-5	10	65	11	0.6
9	P-1	47.2	P-10	47.2	z62	5			N-1	0.2	N-2	0.2	W-1	0.1	SL-1	SL-5	12.5	72	10.4	0.6
10	P-1	47.2	P-11	47.2	z62	5			N-8	0.2	N-6	0.2	W-4	0.1	SL-1	SL-5	9.8	65	11	0.6
11	P-6	47.2	P-7	47.2	z6	5			N-8	0.2	N-6	0.2	W-4	0.1	SL-1	SL-5	9.4	62	12.1	0.6
12	P-6	47.2	P-8	47.2	z6	5			N-8	0.2	N-6	0.2	W-4	0.1	SL-1	SL-5	10	65	11	0.8
13	P-16	47.2	P-12	47.2	z70	2.5	z6	2.5	N-8	0.2	N-6	0.2	W-4	0.1	SL-1	SL-5	10	65	11	0.8
14	P-16	47.2	P-13	47.2	z70	2.5	z6	2.5	N-8	0.2	N-6	0.2	W-4	0.1	SL-1	SL-5	11	65	10.5	0.8
15	P-16	47.2	P-14	47.2	z70	2.5	z6	2.5	N-8	0.2	N-6	0.2	W-4	0.1	SL-1	SL-5	11	65	11	0.8
16	P-16	47.2	P-15	47.2	z70	2.5	z6	2.5	N-8	0.2	N-6	0.2	W-4	0.1	SL-1	SL-5	12.5	71	11	0.8
17	P-16	47.2	P-17	47.2	z6	2.5	z70	2.5	N-8	0.2	N-6	0.2	W-4	0.1	SL-1	SL-5	9.1	62	12.4	0.8
18	P-16	47.2	P-18	47.2	z6	2.5	z70	2.5	N-8	0.2	N-6	0.2	W-4	0.1	SL-1	SL-5	10	65	12.5	0.8
19	P-16	47.2	P-19	47.2	z70	5			N-8	0.2	N-6	0.2	W-4	0.1	SL-1	SL-5	10	65	11	0.6
20	P-21	47.2	P-20	47.2	z70	5			N-3	0.4	N-5	0.2	W-2	0.1	SL-1	SL-3	9.7	64	12.1	0.6
21	P-21	47.2	P-22	47.2	z70	5			N-3	0.4	N-5	0.2	W-2	0.1	SL-1	SL-3	9.2	61	12.5	0.6
22	P-21	47.2	P-23	47.2	z70	5			N-3	0.4	N-5	0.2	W-2	0.1	SL-1	SL-3	9.3	64	12.3	0.6
23	P-24	27.2	P-25	67.2	z5	5			N-7	0.4	N-5	0.2	W-4	0.1	SL-1	SL-5	9.3	69	13.1	0.6
24	P-24	67.2	P-26	27.2	z5	5			N-7	0.4	N-5	0.2	W-4	0.1	SL-1	SL-5	9.1	62	12.4	0.6
25	P-26	47.2	P-27	47.2	z70	5			N-4	0.4	N-5	0.2	W-3	0.1	SL-2	SL-6	11	70	10	0.6
比較例 1	P-4	47.2	P-5	47.2	z2	5			N-8	0.4			W-1	0.1	SL-1	SL-4	13.3	75	7	0.4
比較例 2	P-4	47.2	P-11	47.2	z2	5			N-8	0.4			W-1	0.1	SL-1	SL-4	13.5	75	7	0.4

10

20

30

40

以下、表 3 で略号表記した化合物を示す。

塩基性化合物

- N - 1 : N , N - ジブチルアニリン
 N - 2 : 2 , 6 - ジイソプロピルアニリン
 N - 3 : ジアザピシクロ [4 . 3 . 0] ノネン
 N - 4 : 2 , 4 , 5 - トリフェニルイミダゾール
 N - 5 : 4 - ジメチルアミノピリジン
 N - 6 : トリオクチルアミン
 N - 7 : ジシクロヘキシルメチルアミン
 N - 8 : N - フェニルジエタノールアミン

10

界面活性剤

- W - 1 : メガファック F 1 7 6 (大日本インキ化学工業 (株) 製) (フッ素系)
 W - 2 : メガファック R 0 8 (大日本インキ化学工業 (株) 製)
 (フッ素及びシリコン系)
 W - 3 : ポリシロキサンポリマー K P - 3 4 1 (信越化学工業 (株) 製)
 (シリコン系)
 W - 4 : トロイゾル S - 3 6 6 (トロイケミカル (株) 製)

溶剤

- S L - 1 : プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート
 S L - 2 : 2 - ヘプタノン
 S L - 3 : 乳酸エチル
 S L - 4 : プロピレングリコールモノメチルエーテル
 S L - 5 : シクロヘキサノン
 S L - 6 : - ブチロラクトン

20

【 0 3 1 0 】

表 3 の結果より、A r F 露光において本発明のレジスト組成物は、比較例に示したレジスト組成物に比べて、ラインエッジラフネス、パターン倒れ、E L、D O F のいずれの性能も優れていることが明らかである。

【 0 3 1 1 】

以下、A r F 液浸露光の評価結果の詳細を示す。

30

< レジスト調製 >

実施例 1 ~ 2 5 の成分を溶剤に溶解させ固形分濃度 7 質量 % の溶液を調製し、これを 0 . 1 ミクロンのポアサイズを有するポリエチレンフィルターで濾過してポジ型レジスト溶液を調製した。調製したポジ型レジスト溶液を下記の方法で評価した。

【 0 3 1 2 】

< 解像性評価 >

シリコンウエハー上に有機反射防止膜 A R C 2 9 A (日産化学社製) を塗布し、2 0 5 で、6 0 秒間ベークを行い、7 8 n m の反射防止膜を形成した。その上に調製したポジ型レジスト溶液を塗布し、1 1 5 で、6 0 秒間ベークを行い 1 3 0 n m のレジスト膜を形成した。こうして得られたウエハーを液浸液としては純水を使用し、2 光束干渉露光を行った (ウェット露光) 。尚、2 光束干渉露光 (ウェット) では、図 1 に示すように、レーザー 1、絞り 2、シャッター 3、3 枚の反射ミラー 4、5、6、集光レンズ 7 を使用し、プリズム 8、液浸液 (純水) 9 を介して反射防止膜及びレジスト膜を有するウエハー 1 0 に露光を行った。レーザー 1 の波長は、1 9 3 n m を用い、6 5 n m のラインアンドスペースパターンを形成するプリズム 8 を使用した。露光直後に 1 1 5 で、9 0 秒間加熱した後、テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド水溶液 (2 . 3 8 質量 %) で 6 0 秒間現像し、純水でリンスした後、スピン乾燥して得たレジストパターンについて走査型電子顕微鏡 (日立製 S - 9 2 6 0) を用い、観察したところ 6 5 n m のラインアンドスペースパターンが解像した。

40

本発明のレジスト組成物は、液浸液を介した露光方法においても良好な画像形成能を有

50

することが明らかである。

【0313】

実施例26～35

下記表4に示す成分を溶剤に溶解させ固形分濃度5.5質量%の溶液を調製し、これを0.1ミクロンのポアサイズを有するポリエチレンフィルターでろ過してポジ型レジスト溶液を調製した。

シリコンウエハー上に有機反射防止膜ARC29A(日産化学社製)を塗布し、205で、60秒間ベークを行い、78nmの反射防止膜を形成した。その上に調製したポジ型レジスト溶液を塗布し、120で、90秒間ベークを行い、250nmのレジスト膜を形成した。

得られたウエハーをArFエキシマレーザー液浸スキャナー(NA0.75)を用い、パターン露光した。液浸液としては不純物5ppb以下の超純水を使用した。その後、120で、60秒間加熱した後、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液(2.38質量%)で30秒間現像し、純水でリンスした後、スピンドライ、レジストパターンが形成できていることを確認した。

【0314】

【表 4】

	樹脂-1		樹脂-2		酸発生剤-1		酸発生剤-2		塩基性化合物-1		塩基性化合物-2		界面活性剤		液浸添加剤		溶剤		
	樹脂番号	質量部	樹脂番号	質量部	化合物番号	質量部	化合物番号	質量部	化合物番号	質量部	化合物番号	質量部	化合物番号	質量部	化合物番号	質量部	化合物番号	質量部	化合物番号
実施例 26	P-1	47.2	P-2	47.2	z6	5			N-8	0.4			W-4	0.1	HR-1	0.1	SL-1	SL-4	70/30
実施例 27	P-1	47.2	P-3	47.2	z6	5			N-8	0.4			W-4	0.1	HR-2	0.1	SL-1	SL-4	70/30
実施例 28	P-1	47.2	P-4	47.2	z6	5			N-8	0.4			W-4	0.1	HR-3	0.1	SL-1	SL-4	70/30
実施例 29	P-1	47.2	P-5	47.2	z6	5			N-8	0.4			W-4	0.1	HR-4	0.1	SL-1	SL-4	70/30
実施例 30	P-1	47.2	P-6	47.2	z62	5			N-1	0.2	N-2	0.2	W-1	0.1	HR-5	0.1	SL-1	SL-5	40/60
実施例 31	P-1	47.2	P-7	47.2	z62	5			N-1	0.2	N-2	0.2	W-1	0.1	HR-6	0.1	SL-1	SL-5	40/60
実施例 32	P-1	47.2	P-8	47.2	z62	5			N-1	0.2	N-2	0.2	W-1	0.1	HR-7	0.1	SL-1	SL-5	40/60
実施例 33	P-1	47.2	P-9	47.2	z62	5	z6	2.5	N-1	0.2	N-2	0.2	W-1	0.1	HR-8	0.1	SL-1	SL-5	40/60
実施例 34	P-1	47.2	P-10	47.2	z62	5	z70	2.5	N-1	0.2	N-2	0.2	W-1	0.1	HR-9	0.1	SL-1	SL-5	40/60
実施例 35	P-1	47.2	P-11	47.2	z62	5	z70	2.5	N-1	0.2	N-2	0.2	W-1	0.1	HR-10	0.1	SL-1	SL-5	40/60

10

20

30

40

以上から、本発明のポジ型感光組成物ArF液浸露光によるパターン形成にも好適に用いることができることが確認された。

【図面の簡単な説明】

【0316】

【図1】 2光束干渉露光実験装置の概略図である。

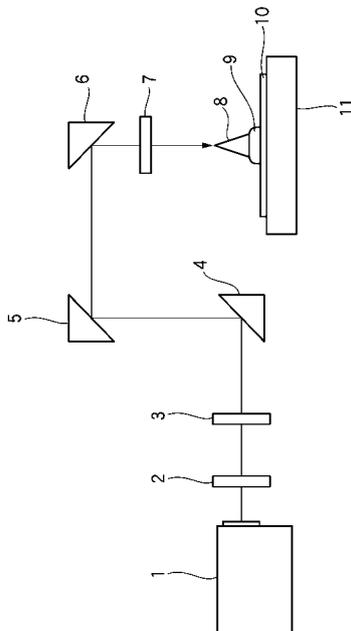
【符号の説明】

【0317】

- 1 レーザー
- 2 絞り
- 3 シャッター
- 4、5、6 反射ミラー
- 7 集光レンズ
- 8 プリズム
- 9 液浸液
- 10 反射防止膜及びレジスト膜を有するウエハー
- 11 ウエハーステージ

10

【図1】



フロントページの続き

審査官 倉本 勝利

(56)参考文献 特開2006-227608(JP,A)
特開2007-065504(JP,A)
特開2005-156726(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
G03F7/004-7/06;7/075-7/115;
7/16-7/18